

SÉRIE A, N° 847

N° D'ORDRE : 873

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

le titre de Docteur de l'Université

par

Paul L. MOTTARD

I^{re} Thèse : Cinétique de la Disparition du Pouvoir Réducteur au cours de la Dégradation du Glucose et du Fructose en solution chaux – saccharose (en présence d'azote).

II^e Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 février 1959 devant la Commission d'Examen :

MM. PREVOST,	} <i>Président.</i>	
SOUCHAY,		} <i>Examineurs.</i>
WILLEMART,		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547108_0022

SÉRIE A, N° 847

N° D'ORDRE : 873

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

le titre de Docteur de l'Université

par

Paul L. MOTTARD

I^{re} Thèse : Cinétique de la Disparition du Pouvoir Réducteur au cours de la Dégradation du Glucose et du Fructose en solution chauds — saccharose (en présence d'azote).

II^e Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 février 1959 devant la Commission d'Examen :

MM. PREVOST,	}	<i>Président.</i>
SOUCHAY,		<i>Examineurs.</i>
WILLEMART,		



Travaillant depuis dix ans déjà en Sucrerie de Betteraves, nous avons pu être personnellement témoin de certains inconvénients issus de l'application de nouveaux procédés d'épuration des jus, par suite d'une connaissance insuffisante du comportement des sucres réducteurs (glucose et fructose) dans les conditions introduites par ces différentes techniques.

C'est ainsi, que nous avons été amené à cette recherche sur la « Cinétique de la Disparition du Pouvoir Réducteur du Glucose et du Fructose en milieu Chaux-Saccharose ».

Nous sommes heureux d'adresser à Monsieur le Professeur PRÉVOST l'expression de notre respectueuse gratitude, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre étude, ainsi que pour les conseils et les encouragements qu'il nous a si aimablement prodigués.

Nous remercions très sincèrement Monsieur le Professeur SOUCHAY et Monsieur le Professeur WILLEMART qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

Nous adressons également nos vifs remerciements à Monsieur le Professeur DUBOURG qui a si aimablement accepté de joindre son jugement concernant cette recherche.

Nous ne saurions exprimer assez notre reconnaissance envers Monsieur le Professeur DEDEK, président du Conseil scientifique de la Commission Internationale Technique de Sucrerie, qui a été pour nous ce que nous nous excusons de traduire si imparfaitement par les deux mots : sciences et moral.

Nous nous permettons aussi de remercier ici, et le plus cordialement, Monsieur LOWET-OURY, Administrateur Délégué des Raffineries et Sucreries du Grand-Pont à Hougaerde (Belgique) sans qui ce travail n'aurait jamais été qu'un très cher projet.

Rassemblons des faits pour avoir des idées.

Buffon.

*Ayez le culte de l'esprit critique.
Réduit à lui seul, il n'est ni un éveilleur d'idées, ni
un stimulant de grandes choses. Sans lui, tout est
caduc. Il a toujours le dernier mot.*

Pasteur.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

S'il se pose bien un problème important à l'Industrie Sucrière : c'est celui des sucres réducteurs.

Les aspects de cette question sont multiples ; et l'on en veut pour preuve les nombreux chercheurs qui se sont efforcés d'en découvrir les arcanes depuis l'éclosion de la Sucrerie.

Ces monosaccharides sont néfastes pour deux raisons majeures :

a) en solution alcaline et à température élevée, ils sont décomposés en un grand nombre d'acides et de produits colorés.

— Les *acides* se combinent alors à l'alcali présent dans les jus, ce qui entraîne une chute du pH. Le phénomène peut se développer parfois à un point tel que le milieu devient localement acide, avec comme conséquence directe une inversion de saccharose, laquelle produit de nouveaux sucres-réducteurs. Ceci signifie des pertes qui peuvent être importantes pour l'usine, et d'autant plus dangereuses qu'elles sont imparfaitement contrôlables. D'autre part, les sels de chaux issus de ces acides seront très difficiles à éliminer au cours du processus de la fabrication, ce qui constituera une nuisance supplémentaire.

— Les *produits colorés* compliquent sérieusement la tâche au stade final de la cristallisation : la qualité des cristaux formés étant d'autant plus élevée, que la matière destinée à leur élaboration est moins colorée.

b) Leurs groupes carbonyles peuvent réagir avec les groupes amines des acides aminés, ce qui forme également des produits colorés (Réaction de Maillard) qui sont appelés mélanoidines.

La solution technologique à ce problème diffère selon que la source d'extraction est la canne à sucre, ou bien la betterave à sucre.

Dans le premier cas, la trop grande quantité des sucres réducteurs présents ne permet pas leur éli-

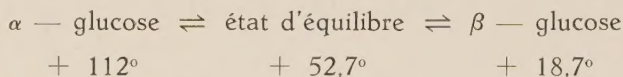
mination rentable ; tandis que dans le second cas, qui nous intéresse spécialement, leur faible pourcentage incite impérieusement à s'en débarrasser en temps utile.

Le présent travail traitera exclusivement de la cinétique de la dégradation des sucres réducteurs (glucose et fructose) en solution alcaline. D'autre part, en vue de répondre aux conditions de l'industrie, la recherche proprement dite comportera deux parties : la dégradation à alcalinité élevée de 0,1 à 0,6 N et la dégradation en milieu moins alcalin (entre pH 8 et pH 10).

Avant d'aborder la partie expérimentale de l'étude, et pour en justifier la raison logique, nous rassemblerons tout d'abord ci-après les principales données bibliographiques concernant le comportement des hexoses en milieu alcalin — qui nous ont induits à entreprendre cette recherche cinétique.

1. Réarrangement des carbohydrates en milieu alcalin.

Lorsque du glucose est introduit dans une solution faiblement alcaline, il ne se produit pas seulement le phénomène de mutarotation :



Lobry DE BRUYN et VAN EKENSTEIN (1) (2) (3) ont décrit — les premiers en 1897 — le phénomène supplémentaire de l'équilibre réciproque entre le glucose (seul présent initialement) et le fructose ainsi que le mannose (formés ultérieurement). Le fait se vérifie aussi bien lorsqu'on part soit du fructose, soit du mannose ; seules les proportions finales à l'état d'« équilibre » différent. Ainsi, en partant d'une solution alcaline de glucose (glucose +

eau de chaux), l'équilibre suivant est obtenu au bout de 5 jours à la température de

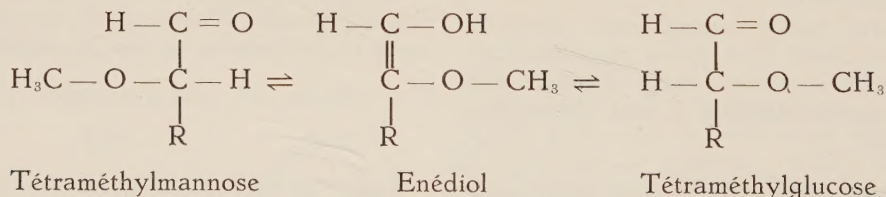
35° C	{	glucose	: 63,5 %
		fructose	: 31,0 %
		mannose	: 2,5 %
		ac. sacchariniques	: 3,0 %

Les auteurs mentionnés ci-dessus ont effectué leurs expériences à l'aide de KOH, NaOH, NH₄OH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Na₂CO₃ et K₂CO₃.

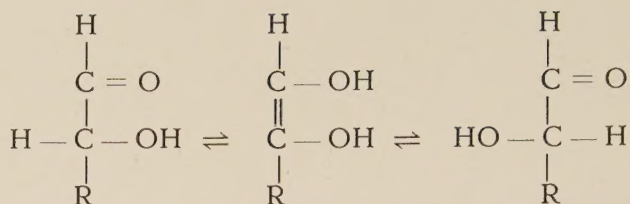
Si l'influence de la nature du cation ne fut pas admise, les auteurs firent toutefois une réserve pour le Pb(OH)₂, lequel ne permit l'obtention que de mannose à partir du glucose, et pas d'aldose en partant de fructose.

Ce phénomène d'isomérisation en solution faiblement alcaline a été confirmé très souvent depuis lors, mais on n'est pas entièrement d'accord, par contre, quand au processus qui se déroule réellement. L'hypothèse d'une simple influence catalytique des ions hydroxyles a tout d'abord été abandonnée au profit de l'apparition de l'anion glucosate et à l'instabilité de ce dernier — D.L. MICHAELIS et P. RONA (4) (1912), J. GROOT (5) (6) (1924-1925), Lobry DE BRUYN et VAN EKENSTEIN ont attribué la formation de ces équilibres à la création d'un énédiol commun.

L'énédiol, dont le carbone 2 n'est plus asymétrique permet d'obtenir l'une ou l'autre des configurations épimériques. Pour expliquer la formation de cet énédiol, NEF (7) (1907) a admis l'existence d'une hydratation et d'une déshydratation sélective. Ce raisonnement est rejeté par GUSTUS et LEWIS (8) (1927) qui le trouvent incompatible avec le comportement des sucres méthylés, lesquels formeraient des héli-acétales qui devraient perdre vraisemblablement une molécule de CH₃OH avec la même facilité que les « supposés hydrates » abandonnent leur molécule d'eau.

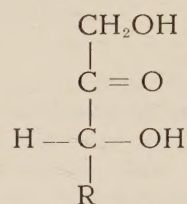


la réunion de deux molécules de glucose en forme cyclique, et de l'obtention du fructose grâce à une réaction de Cannizzaro. Ce mécanisme fut rejeté tout d'abord par BAMFORD et COLLINS (12) (1950), (13) (1955) qui ont montré que les diverses modifications se rapportant aux hexoses, dans ces conditions d'expérience, étaient du premier ordre ;



D. Glucose Énédiol commun D. Mannose

||



D. Fructose

Par ailleurs, l'existence de l'énédiol commun a trouvé un argument supplémentaire dans les travaux de WOLFROM, LEWIS et GREEN (9) (10) (1928) qui ont opéré sur le tétraméthylglucose. On obtient en effet bien dans ce cas un équilibre entre le tétraméthylglucose et le tétraméthylmannose, mais pas de fructose méthylé, puisque le groupement méthyl dans le méthoxyl ne peut évidemment migrer de la même manière que l'hydrogène de l'hydroxyl.

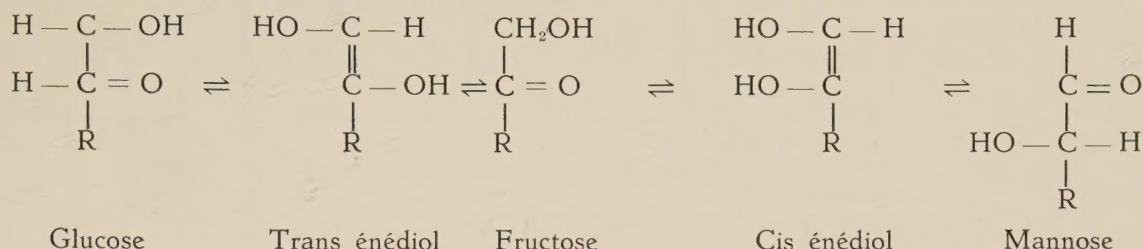
Opérant en milieu D₂O + Ca(OD)₂, FREDENHAGEN et BONHOEFFER (11) (1938) virent leurs essais à 35° C s'accorder avec la théorie de l'énédiol ; par contre, à 25° C, trouvant seulement de très faibles quantités de deutérium lié au carbone, les auteurs abandonnèrent le principe de la formation de l'énédiol, pour préconiser l'hypothèse de

l'interprétation de FREDENHAGEN et BONHOEFFER supposait en effet l'ordre deux.

En 1951, TOPPER et STETTEN (14), renouvelant les essais avec le deutérium, ont permis de confirmer l'hypothèse de l'énédiol, aussi bien à 25° C qu'à 35° C, infirmant ainsi les résultats de FREDENHAGEN et BONHOEFFER. Mais ces nouvelles recher-

ches modifient la théorie admise en ce sens que les transformations s'effectueraient en deux stades distincts : le mannose ne pouvant se constituer qu'à

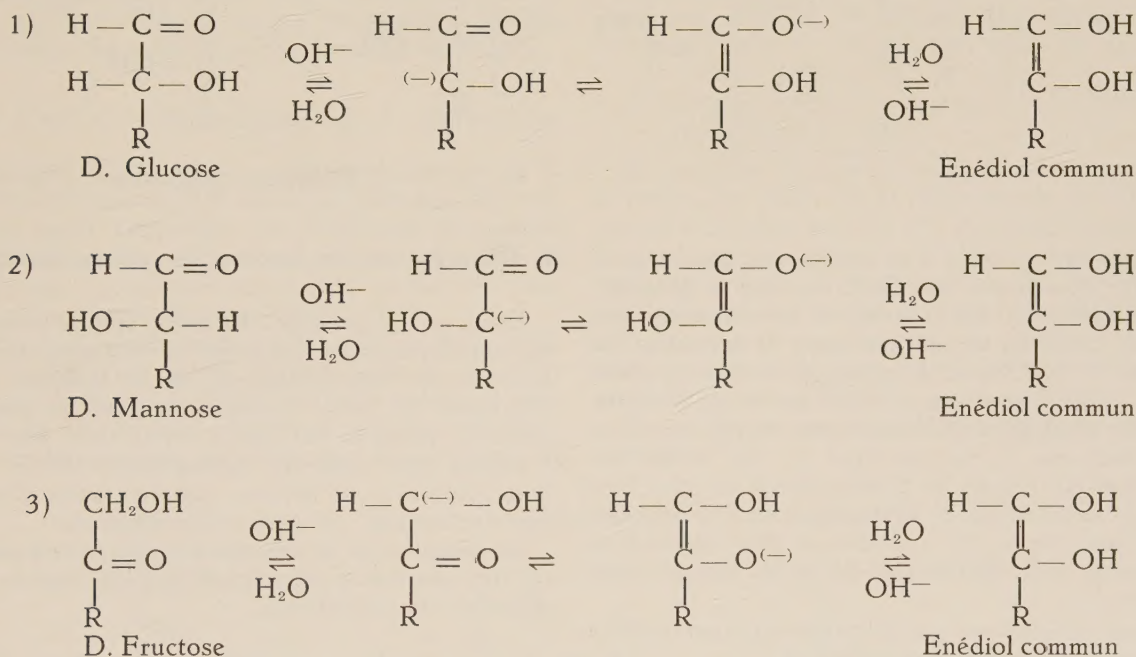
partir du fructose par l'intermédiaire d'un énédiol particulier :



Enfin, SOWDEN et SCHAFER (15) (1952), tout en confirmant, l'année suivante, les résultats de TOPPER et STETTEN, arrivent cependant à la conclusion que la fructose n'est pas du tout un intermédiaire nécessaire dans l'interconversion du glucose en mannose, qu'il existe bien un énédiol commun aux trois hexoses.

A l'heure actuelle, il semble bien que l'on peut admettre la théorie d'un tautomérisme céto-énol dû simplement à la migration d'un atome d'hydrogène dit « actif », lié au carbone 2.

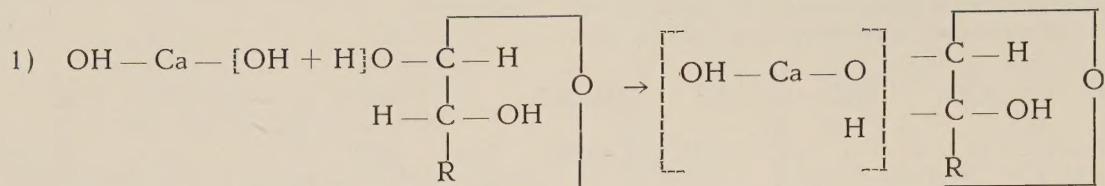
On aurait donc finalement les transformations suivantes :



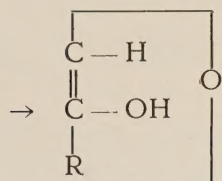
Il a été signalé antérieurement (page 6) que la nature du cation avait été considérée comme étant sans influence sur le phénomène d'interconversion. Par contre KUSIN (16) (17) (1935) a comparé l'action du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du NaOH sur le glucose. Cet auteur obtient un ensemble de résultats assez curieux : à 60°C , la vitesse d'énolisation à partir

de glucose était la même pour les deux agents, tandis qu'à $35/37^\circ \text{C}$, l'action de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est bien plus rapide que celle de NaOH . De plus, selon KUSIN, le processus de réaction du glucose avec ces deux alcalis est différent : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ conduit à la formation d'un énémonol cyclique, tandis que NaOH donne un énédiol acyclique.

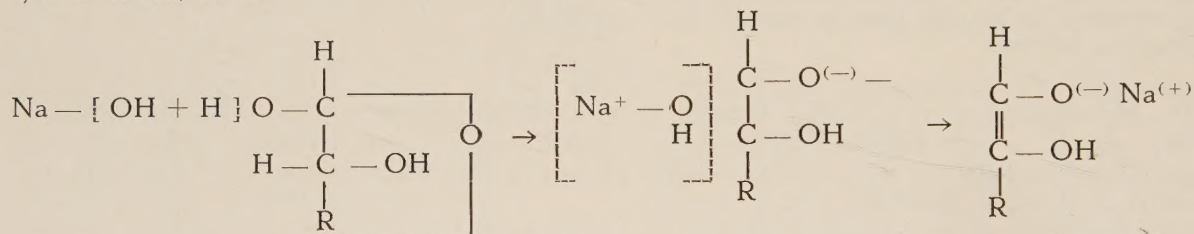
On a :



D. Glucose



2) Par contre, on a :



1.2. énédiol glucosate

L'auteur arrive enfin à la conclusion, que, dans le premier cas (action du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sur le glucose), on peut obtenir l'interconversion en mannose, mais pas en fructose, tandis que dans le deuxième cas (action du NaOH sur le glucose), l'interconversion conduit indifféremment au mannose ou au fructose.

Nous nous permettons d'ajouter à cette occasion, que, bien que le but essentiel de nos recherches n'ait pas été l'étude de l'interconversion, mais bien celle de la cinétique de la dégradation des hexoses, nos essais nous ont conduits à des conclusions paraissant bien différentes de celles données par KUSIN.

Nous reviendrons sur ce point ultérieurement à l'occasion d'une remarque page 36.

Nous limitons ici ce paragraphe réunissant les principales données bibliographiques relatives au réarrangement des carbohydrates en milieu alcalin. — Nous aurions pu rappeler la nombreuse littérature traitant du réarrangement des hexoses en acides sacchariniques et leurs lactones ; toutefois cette question sort absolument du cadre de nos recherches, ce qui explique pourquoi nous ne la développons pas ici.

2. Dégradation des hexoses en milieu alcalin.

Dans ce qui précède, il n'a été fait mention que de transformations d'hexoses se ramenant uniquement à des réarrangements de la molécule sans altération de cette dernière — dans le sens de scission. Mais il est bien connu que, par suite d'actions plus violentes (température élevée, alcalinité élevée), ces hexoses peuvent subir d'autres transformations ; ils peuvent se *dégrader*.

Le domaine de la dégradation des carbohydrates est très vaste et a été exploré par un nombre considérable de chercheurs.

a) Recherche générale :

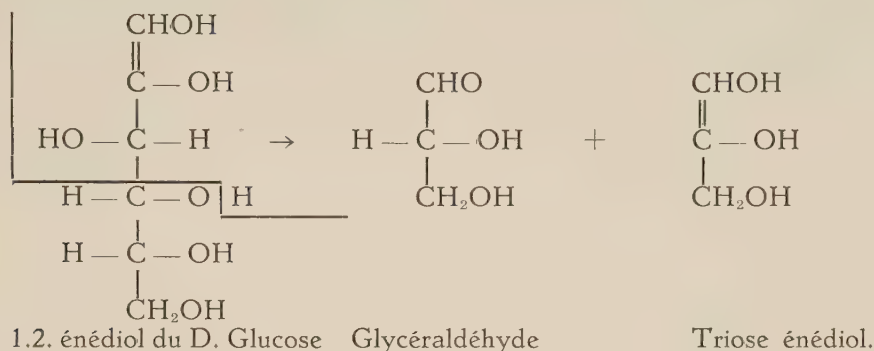
C'est NEF (18) (19) (20) (21) qui, en développant ses idées sur les structures énédioliques du D. Glucose en solution alcaline, a jeté, vers l'année 1905, les premières bases théoriques se rapportant à la dégradation de la molécule d'hexose.

L'auteur supposait que les structures énédioliques subissaient la rupture à l'endroit de la double

liaison. Ceci fut infirmé trente-cinq ans plus tard par EVANS (22), lequel rappelant les travaux de SCHMIDT (23) (1932), (24) (1935) admet que la

rupture de la molécule s'effectue à l'endroit de la liaison C—C montée en $\alpha-\beta$ par rapport à C = C.

Exemple :



Comme on se trouve également en présence du 2.3 et du 3.4 énédiol, et que d'autre part, il est logique d'admettre la possibilité de réarrangement des énédiols des produits dégradés, on ne s'étonnera pas que NEF ait trouvé la présence de 116 substances dans tous ces systèmes en équilibre.

l'acide formique, l'acide acétique et l'aldéhyde pyruvique.

FISCHER et collaborateurs (31) (1929) ont découvert que la quantité d'acide produit est maximum entre 140° et 150° C, elle diminue en effet si la température de dégradation croît de nouveau.

b) Produits acides résultant de la dégradation.

c) Comportement des hexoses et des trioses en dégradation alcaline.

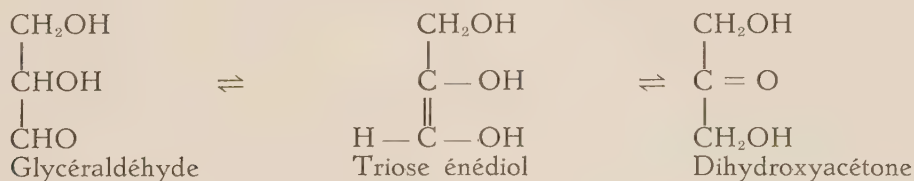
FISCHER (25) (1927) a obtenu l'osazone de la glycéraldéhyde et de la dihydroxyacétone ; il prouve en outre l'existence de l'aldéhyde pyruvique. DENIS avait montré d'autre part que cet aldéhyde pyruvique donnait facilement, par réaction de Cannizaro, de l'acide lactique (26) (1907).

Etant donné la supposition de l'état intermédiaire « triose » au cours de la dégradation alcaline des hexoses, certains auteurs ont examiné le comportement de trioses dans des conditions identiques à celles auxquelles étaient soumises les hexoses.

EVANS et collaborateurs (27) (28) (1926), (29) (30) (1928) ont étudié l'influence de la température sur la quantité d'acide lactique produit à partir de la dégradation alcaline du glucose, du fructose et du mannose, de même que la formation de

C'est ainsi que EVANS et HASS (32) (33) (1928) ont pu prouver que, dans des conditions comparables, trioses et hexoses se comportaient pratiquement de la même façon.

On a obtenu un « équilibre Lobry de Bruyn » suivant :



Si, d'une part TAUBE et BAER (34) (1927) ont réussi à convertir 49 % de glycéraldéhyde en dihydroxyacétone ; inversement, EVANS et CORNTHWAITE (30) (1928) ont expérimenté la réaction inverse et confirmé l'équilibre ci-dessus.

la dégradation est pratiquement la même pour ce qui concerne la production d'acides et la nature des substances colorées obtenues.

Enfin, SPENGLER et TÖDT (35) (1943) comparant le glucose et la glycéraldéhyde, déclarent que

d) Mécanismes de la dégradation alcaline.

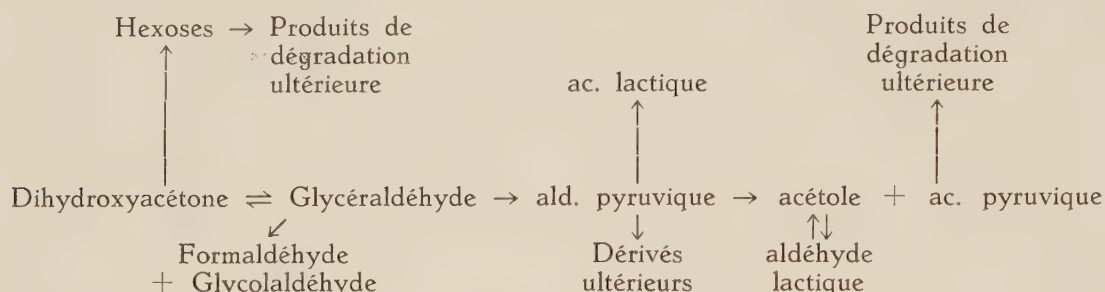
WALDMANN et PREY (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) ont entrepris, durant ces dernières an-

nées, de 1951 à 1954, des études fouillées sur les divers produits intermédiaires se produisant au cours de la dégradation alcaline des sucres. Les auteurs ont aussi suivi les réactions de la glycéraldéhyde et de la dihydroxyacétone par NaOH en solution de 0,01 N à 0,25 N, constatant la formation d'hexoses par condensation.

A ce propos, on doit signaler que plusieurs au-

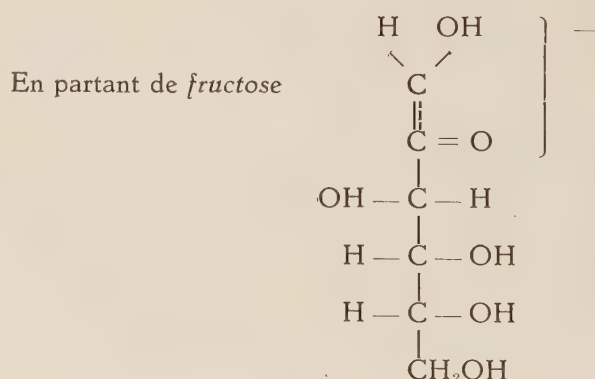
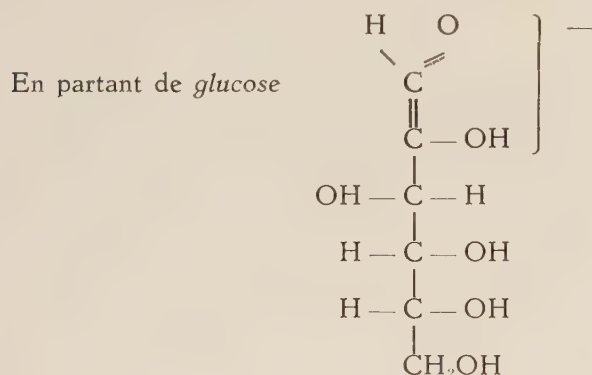
teurs : SCHMITZ (43) (1913), FISCHER et BAER (44) (1936), BERL et FEAZEL (45) (1954) avaient déjà prouvé cette condensation de glycéraldéhyde et de dihydroxyacétone en hexoses ; signalons spécialement que les deux derniers nommés ont étudié en 1954 la cinétique de cette formation.

WALDMANN et PREY proposent le schéma général suivant :



BAMFORD et COLLINS (12) (13) (1951), (46) (1955) ont publié, ces dernières années, toute une série de travaux relatifs à la cinétique de l'auto-oxydation du glucose en solution de NaOH, à la cinétique de l'interconversion et de la dégradation du glucose et du fructose par KOH à concentration très élevée (de 1 à 5 N) et à basse température (25° à 45° C). Les auteurs postulent la for-

mation de produits intermédiaires communs au départ de cette auto-oxydation comme à celui de cette dégradation. Ces intermédiaires seraient les formes énolates ci-après obtenues grâce à l'ionisation d'une liaison C—H et notamment celle de l'atome C₂ qui produit la stabilité de l'ion formé, par résonance —



e) Dégradations comparées du glucose et du fructose.

Il a été souvent signalé la plus grande sensibilité du fructose vis-à-vis de l'alcalinité ; BERNHAUER (47) l'a signalé déjà en 1912. HEIDT et COLMAN (48) (1952), opérant à 100° C aux pH 9 à 10, observent une courte période d'induction, précédant la dégradation du pouvoir réducteur, laquelle est moins longue pour le fructose que pour le glu-

cose. Par contre SPENGLER et TÖDT (49) (1939) trouvaient qu'entre les pH 10 et 13, la vitesse de dégradation était pratiquement la même pour le glucose et le fructose.

A noter toutefois les conditions bien spéciales d'expérimentation de ces auteurs : ébullition sur flamme nue à différents pH — SPENGLER et TÖDT ajoutent d'ailleurs par la suite que : en lessive forte (s'élevant jusqu'à 40 % de NaOH), pour des tem-

pératures inférieures à 100° C, la dégradation du fructose commence avant celle du glucose, ce qui est en contradiction avec les résultats précédents.

Récemment, VAN EULER (50) (1954) renseignait que le réactif de Tillmans était décoloré de trois à cinq fois plus rapidement par le fructose que par le glucose ou le galactose.

Si nous essayons d'extraire quelques enseignements de cette revue bibliographique, dans un esprit orienté vers l'intérêt éventuel de l'industrie sucrière, il apparaît que :

1) *Très peu d'auteurs ont abordé le problème sous l'angle de la chaux.*

Si nous n'en avons pas cités jusqu'à présent (à part la vérification de Lobry DE BRUYN pour l'interconversion), c'est que nous avons voulu réserver — pour les mieux mettre en évidence — ceux qui ont combiné hexoses et chaux.

Parmi les études les plus intéressantes, effectuées sur le sucre inverti, il faut mentionner d'une part celle de VASATKO et MARKOVIC (51) (52) (53) (1937) au laboratoire de J. Dedek. Les auteurs ont surtout examiné le problème dans le domaine de la formation des matières colorées produites au cours de la dégradation des réducteurs. Comparant, d'autre part, l'action de NaOH et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les auteurs ne signalent aucune distinction fondamentale dans l'action des deux alcalins. Ils affirment simplement que, dans la dégradation par $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les sels calciques obtenus sont tous

solubles, et que la consommation d'alcali est évaluée à 2 équivalents de base pour une mole d'hexose dégradée.

De même, récemment, J. DUBOURG et A. LEMAÎTRE (54) (1951) ont entrepris des recherches de dégradation du glucose et du fructose par la soude et la chaux. Les auteurs s'attachent aussi principalement aux colorations produites et à certains remèdes destinés à éviter la formation de ces matières colorées.

2) *Passant en revue tous les travaux cités, on ne trouve pas un seul chercheur qui se soit penché systématiquement sur la cinétique de la dégradation des hexoses en milieu $\text{Ca}(\text{OH})_2$.* Nous citerons seulement BAMFORD et COLLINS (12) (13) (1951), (46) (1955) qui ont abordé le problème en milieu KOH, développant — à cette occasion — de très belles démonstrations mathématiques. — Outre ces travaux, seul R. PIECK (55) (1954) du laboratoire de J. Dedek a approfondi, à notre connaissance, la question de la cinétique de la dégradation du glucose par NaOH à pH constant.

Il semble bien ressortir de tout ce qui vient d'être rappelé ci-dessus, que l'orientation de nos propres travaux constituant la présente thèse, trouve une place logique dans le canevas général des recherches sur les sucres réducteurs, en s'efforçant de contribuer pour une modeste part à l'éclaircissement d'un chapitre bien défini de cette dégradation alcaline : la cinétique de la disparition du *pouvoir réducteur* en milieu chaux.

CHAPITRE II

DETAILS EXPERIMENTAUX

A. Appareillage.

(Voir figure 1).

Les essais ont été réalisés dans un vase à fond plat en verre Pyrex, de 500 cc, fermé par un couvercle en verre également, lequel est perforé de cinq trous. On adaptait à ce couvercle :

- 1 réfrigérant à reflux ;
- les 2 électrodes du pH mètre (dans le cas des essais réalisés à pH constant) ;
- un thermomètre fine tige ;

- un système servant à répartir de l'azote dans la solution en cours de réaction ;
- un tube de verre ($\varnothing$ 6 mm intérieur) relié à une burette de NaOH.

Le vase était disposé dans un bain de glycérine thermostatisé, ce qui permettait de maintenir la température de la solution en réaction, constante à $\pm 0,5^\circ \text{C}$.

Remarques.

1. Le système de répartition d'azote dans la solution était composé de 3 pastilles ($\varnothing \pm 10 \text{ mm}$) en verre fritté Jena P₁. Les remous provoqués par le gaz permettaient ainsi de maintenir l'homogénéité de la solution. Avant son introduction dans le vase à dégradation, l'azote traversait tout d'abord un tube à chaux sodée, puis un flacon-laveur, lequel plongeait lui-même dans le bain de glycérine ; l'azote introduit dans le vase à réaction était, pour la plus grande partie, saturé en eau à la température de la réaction, ce qui permettait de réduire au minimum l'entraînement d'eau du vase par le passage du gaz.

2. Dans plusieurs essais, à pH constant, nous avons utilisé, dans un but de précision, deux paires d'électrodes raccordées à deux pH mètres. A cet effet, l'installation décrite ci-dessus a dû être modifiée : on a fait alors appel à un vase à réaction de capacité plus élevée (environ 2.000 cc) en acier inoxydable, qui était fermé par un couvercle de plus grande surface, cela permettait deux perforations supplémentaires nécessitées par les deux électrodes de contrôle.

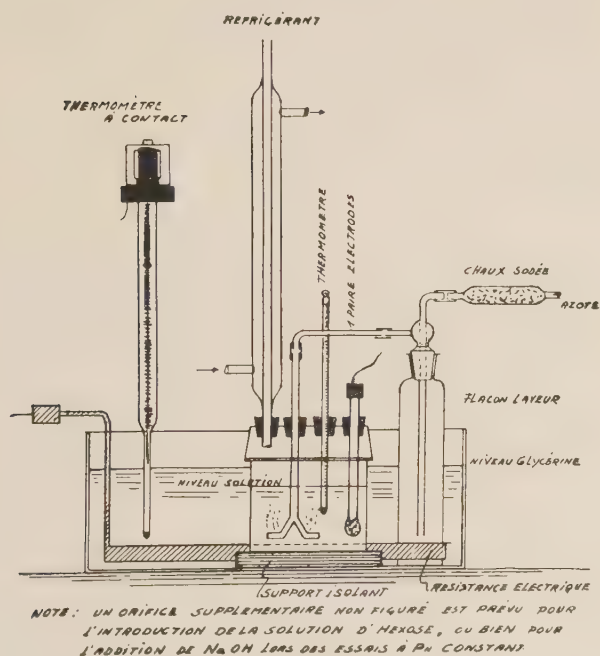


Fig. 1

Appareillage servant aux essais de dégradation.

B. Mode Opératoire.

Celui-ci est un peu différent suivant que les es-

sais sont effectués à *haute alcalinité*, ou bien à *pH constant*.

1. Essais à haute alcalinité.

a) Appareillage.

Comme l'alcalinité de ces essais variait de 0,1 à 0,6 éqv OH/L, nous n'avons pas déterminé le pH. On pouvait donc disposer des deux orifices du couvercle précédemment occupés par les électrodes du pH mètre; cela nous a donné la possibilité de compléter l'appareillage existant par un montage permettant le prélèvement aisé et rapide d'échantillons d'une part, et assurant d'autre part le refroidissement instantané de la prise d'échantillons par son passage dans une spirale en acier inoxydable baignant elle-même dans un récipient contenant une saumure à -10°C . Cette installation a été d'une très grande efficacité et a permis, lors de certains essais, le prélèvement d'échantillons espacés seulement de 20 secondes (voir figure 2).

b) Manipulations.

Nous préparons — 12 heures avant l'expérience — la solution de chaux-saccharose. Dans ce but nous délayons dans un ballon jaugé un poids donné de CaO — en fonction de l'alcalinité désirée pour la dégradation — avec un peu d'eau distillée; nous y ajoutons ensuite une quantité de solution de

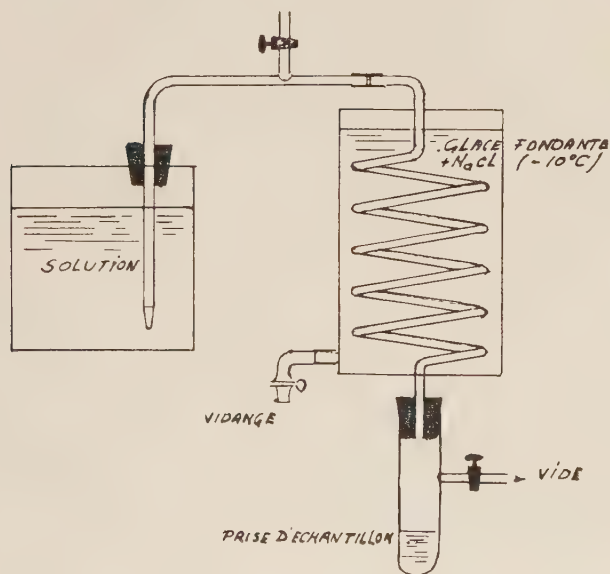


Fig. 2

Appareillage pour le prélèvement rapide des échantillons (essais à alcalinité élevée).

saccharose. Le poids de saccharose additionné est variable, selon que l'on désire obtenir une solution finale renfermant 9,5; 19; ou 33 g de saccharose % ml. Le ballon jaugé, non porté au trait, qui contient le mélange est laissé alors durant une douzaine d'heures sur un secoueur, pour assurer la dissolution de la chaux. Ce laps de temps écoulé, nous portons au trait à l'aide d'eau distillée, puis filtrons sur Buchner. La solution finale ainsi obtenue est parfaitement limpide; son alcalinité est déterminée (terme de la titration: pH 7). Nous versons ensuite 475 cc de cette même solution de chaux — saccharose dans le récipient à dégradation, que nous portons progressivement à la température désirée. Immédiatement avant le début de l'essai, nous prélevons environ 25 cc d'une solution d'hexose à 7,2 g % ml, elle-même préchauffée à la température de la dégradation, et les introduisons dans le vase à dégradation. Cette introduction de la solution d'hexose doit s'effectuer d'une manière presque instantanée. Pour réaliser cette condition, on emploie une éprouvette dont le fond est remplacé par un tube de verre d'environ 8 mm de diamètre intérieur, muni d'un robinet. Cette éprouvette contient le volume désiré de la solution d'hexose. En appliquant une certaine pression d'air à l'éprouvette, et en ouvrant le robinet, on est assuré que le liquide est chassé directement dans le récipient à dégradation. Au même instant, un chronomètre est mis en marche, qui nous indiquera à tout moment la durée de réaction. Le poids de glucose ou de fructose ajouté est exactement connu par pesée différentielle de l'éprouvette en verre Pyrex ayant servi à son addition. La concentration initiale en sucre réducteur est toujours de l'ordre de 20 millimoles/L.

Les échantillons prélevés, immédiatement refroidis du fait de leur passage dans la spirale réfrigérée, sont immédiatement ajustés à pH 7 à l'aide d'une solution normale de HCl . On remarque par la même occasion que la consommation d'alcali, au cours de la dégradation, est faible par rapport à l'alcalinité initiale; en conséquence, nous avons négligé cette légère diminution d'alcalinité lors de l'établissement de nos calculs et de nos graphiques.

2. Essais à pH constant.

Pour être certain d'obtenir et de conserver le pH désiré au cours d'une dégradation donnée, il est nécessaire de procéder d'une façon exactement inverse à celle qui vient d'être décrite dans le paragraphe précédent. Une solution d'hexose, préparée à la concentration voulue, est introduite dans le vase à réaction, lui-même plongé dans le bain

thermostatisé. On étalonne le (ou les) pH mètre(s), puis les électrodes sont introduites dans la solution. Lorsque la température choisie pour la dégradation est bien stabilisée on ajoute le volume de solution titrée de NaOH, à l'aide d'une burette étalonnée, ce qui permet donc de connaître la quantité nécessaire pour amener la solution au pH de dégradation. Ce moment de l'introduction de la soude est l'instant initial de la réaction. A partir de ce temps, et durant toute la durée de l'essai, on maintient le pH constant, égal à cette lecture initiale, en effectuant de courtes et fréquentes additions de NaOH titré (N/5 ou N/10 suivant le cas). Les échantillons ont été simplement pipetés hors du vase à réaction et refroidis directement à température ambiante, puis ajustés à pH 7 comme pour les essais à alcalinités élevées.

C. Méthodes analytiques utilisées.

1. Dosage de la concentration en réducteurs.

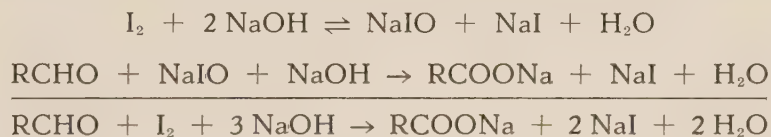
On a déterminé la concentration en sucres réducteurs en utilisant la méthode de SPENGLER, dite aussi « de l'Institut de Berlin » (56) (1936), transformée en semi-microdosage par G. RENS (57) (1951) (laboratoire de J. Dedek). Puisque nos essais ont tous été effectués en présence d'ions Ca^{++} , nous avons introduit une nouvelle correction dans

cette méthode, pour tenir compte de cette influence des ions Ca^{++} . A cet effet des essais préliminaires nous ont permis de dresser des abaques (58). Nous rappellerons seulement que cette méthode de SPENGLER est basée sur la titration par l'iode, de l'oxyde de cuivre précipité lors de l'action du sucre réducteur sur la liqueur de Müller. L'échantillon soumis à l'analyse renferme tout au plus 6 mg de sucre réducteur. Des essais antérieurs à cette recherche ont permis d'évaluer la reproductibilité de cette méthode d'analyse. Celle-ci est très bonne, puisque à l'intérieur d'une série de mesures, la déviation standard est de 0,026 %. Par ailleurs, afin d'éviter les erreurs pouvant surgir d'une série d'analyses à une autre, on s'est constamment référé aux résultats obtenus à partir d'une solution d'hexose correspondant préparée gravimétriquement — et ceci pour chaque série d'analyses.

2. Dosage de la concentration de Aldoses.

Afin de vérifier expérimentalement les chiffres relatifs à l'interconversion, nous donnés par les développements mathématiques, nous nous sommes tournés vers la méthode KLINE-ACREE (59) (60) (1930). Cette méthode permet — dans certaines conditions — d'évaluer les aldoses, ce qui veut dire dans notre cas : glucose + mannose. Le principe de ce dosage repose sur l'oxydation des aldoses par l'iode en milieu faiblement alcalin.

On a :



Le terme de la réaction est constitué par la formation d'iodate à partir d'hypodite, lorsque tous les aldoses ont été oxydés.



Il suffit donc de titrer l'iode ou l'hydroxyde de sodium ajouté pour convertir aisément en aldoses puisque 1 millimole d'aldose correspond à 2 milliéquivalents d'iode et à 3 milliéquivalents de NaOH.

Malheureusement cette méthode séduisante n'étant applicable que pour des concentrations en aldoses assez élevées, nous avons cherché à la modifier en semi-microméthode ; ce fut un échec, parce que les teneurs en aldoses étaient alors de loin inférieures à celles recommandées par les auteurs. Nous avons ainsi été contraints d'abandonner la

détermination de la concentration en aldoses, par voie analytique.

3. Mesure du pH.

Les pH mètres utilisés pour la mesure du pH à température élevée, dans la solution en voie de dégradation, étaient des Beckman type H 2 munis des électrodes suivantes :

- électrode au calomel : Beckman 8970-90 ;
- électrode de verre : Beckman 4990-83 (les limites prescrites de température pour ces électrodes sont — 5° C et + 100° C).

a) Solution Tampon.

Nous reconsidérerons cette question dans le chapitre réservé aux Titrations Potentiométriques.

Notre ligne générale de conduite fut toutefois la suivante.

Comme notre région de pH (essais à pH constants) s'étendait entre pH 8 et pH 11, il était nécessaire de pratiquer l'étalonnage également entre ces limites, à la température de l'essai. Nous avons choisi tout d'abord le tampon au glycolle (70 parties d'une solution N/10 + 30 parties d'une solution N/10 NaOH), car son utilisation n'occasionnait pas les risques accidentels possibles avec l'emploi des tampons au borax (introduction d'ions borates dans le vase à réaction, par suite d'un mauvais rinçage des électrodes).

Ce tampon au glycolle offrait, par contre, l'inconvénient d'une conservation très imparfaite ; c'est pourquoi nous avons finalement renoncé à son emploi.

A la suite de cette dernière constatation, nous avons adopté la solution tampon suivante :

— 70 parties d'une solution de borate de soude (12,404 g de H_3BO_3 + 100 cc NaOH (N), complété à 1.000 cc avec eau distillée) ;

— 30 parties d'une solution de NaOH N/10. Les valeurs pH de cette solution tampon, en fonction de la température (comprise entre 20° et 90° C) ont été extraites du compte rendu de la X^e Session de l'I.C.U.M.S.A. (61) (1949) et portées sur la figure 3.

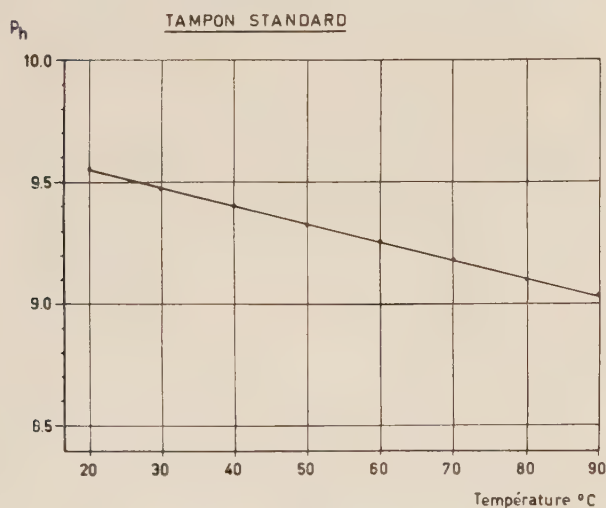


Fig. 3

Dans le paragraphe « Etude sur la mesure du pH » (page 43) nous mentionnerons l'emploi de « tampons secondaires », en plus du « tampon stan-

dard » décrit dans l'alinéa précédent. Ces tampons secondaires ont été utilisés de façon à indiquer le pH d'un essai donné à la température de cet essai. Ces tampons secondaires étaient donc — en fait — représentatifs des conditions propres à chaque expérience ; ils permettaient de vérifier si l'étalonnage du pH mètre au pH du « tampon standard » entraînait aussi une mesure correcte au pH du tampon secondaire et partant au pH de la solution en voie de dégradation.

b) Mode opératoire pour l'alcalinisation de la solution à un pH donné.

Après un grand nombre d'essais et de mises au point, nous avons finalement procédé de la manière suivante :

- La « solution tampon standard » est chauffée à la température de l'essai.
- Les électrodes sont conservées continuellement dans un récipient d'eau distillée chauffée à une température voisine de la température d'utilisation.

On retire de ce « bac d'attente » la (ou les) paire(s) d'électrodes, et les plonge dans le tampon.

- On étalonne le (ou les) pH mètre(s) d'après la valeur du tampon à la température de l'essai.
- On rince abondamment les électrodes au moyen d'eau distillée préchauffée elle aussi.
- On replonge les électrodes dans le « tampon secondaire » qui convient à l'essai envisagé (tampon porté également à la température de l'essai). Si la différence entre la lecture du pH mètre et la valeur du tampon secondaire dépasse 0,05 en valeur absolue, on recherche la cause d'erreur et même éventuellement, on remplace les électrodes.
- Les électrodes rincées avec le plus grand soin, sont finalement introduites dans le vase à dégradation.
- On laisse s'écouler quelques minutes, pour être certain que l'équilibre de température entre la solution d'hexose et les électrodes soit parfait (ceci est d'ailleurs appliqué pour toute lecture de pH).
- On introduit la solution titrée de NaOH qui se trouve dans la burette étalonnée, et on ajuste les additions de façon à maintenir le pH désiré constant.

TABLEAU SCHEMATIQUE DES ESSAIS DE CINETIQUE

I. Essais à haute alcalinité

A. Glucose (Chapitre III, § A — pp. 19)

Température	% Sacch.	Alcalinité: équiv OH/L.			
50	19	0,1	0,2	0,4	0,6
70	9,5	0,1	0,2		
70	19	0,1	0,2	0,4	0,6
70	33	0,1	0,2		
70	47,5	0,1	0,2		
80	9,5	0,1	0,2	0,4	
80	19	0,1	0,2	0,4	0,6
80	33	0,1	0,2		
90	19	0,1	0,2		

B. Fructose (Chapitre III, § B — pp. 27)

50	9,5	0,1	0,2	0,4	
70	9,5	0,1	0,2	0,3	
70	19	0,1	0,2	0,3	
80	9,5	0,1	0,2		
80	19	0,1	0,15	0,2	

C. Inverti (Chapitre III, § C — pp. 35)

50	9,5	0,1	0,2		
50	19	0,1	0,15	0,2	0,3
70	9,5	0,1	0,15	0,2	
70	19	0,1	0,15	0,2	0,3
(50 % G + 50 % Fr) 70	19	0,1	0,15	0,2	0,4
80	19	0,1	0,15	0,2	
90	19	0,1	0,2		

II. Essais à pH constant (page 49)

A. Glucose

Température	% Sacch.	pH des essais			
80	0	8	8,5	9	9,5
80	15	8		9	10
80	30	8		9	10
70	0		8,5	9	9,5
70	15				10
70	30				10
60	0			9	9,5
60	15				10
60	30				10

<u>B. Fructose</u>							
80	0	8	8,5	9	9,5	10	
80	15	8		9		10	
80	30	8		9		10	
70	0			9	9,5	10	
60	0			9	9,5	10	

Remarque :

Les tableaux ci-dessus schématisent l'essentiel de notre programme de recherches, lequel groupe 150 essais à haute alcalinité, et 120 essais à pH

constant. D'autre part, un nombre conséquent d'essais ne trouvant pas place dans la classification donnée ci-dessus, ont été réalisés, entre autres pour l'obtention des courbes potentiométriques « Alcalinité-pH » (environ 80 essais).

CHAPITRE III

I^{re} PARTIE

Résultats expérimentaux de la cinétique de la disparition du pouvoir réducteur à haute alcalinité, en milieu chaux-saccharose

Dans cette première partie, nous nous sommes efforcés d'éclaircir les points suivants :

1. Définition de l'ordre de la vitesse.
2. Influence de l'alcalinité sur la vitesse de dégradation.
3. Influence de la température sur cette vitesse.
4. Influence de la concentration en saccharose sur cette vitesse.

§ A. Dégradation du Glucose.

Conditions expérimentales :

- concentration initiale en glucose : ± 20 millimoles/L ;
- limites d'alcalinité : 0,1 à 0,6 éqv OH/L ;
- limites de température : 50° à 90° C ;
- concentrations en saccharose de 9,5 à 47,5 g % ml.

1) Ordre de la réaction.

Les premiers essais nous ont conduit à l'hypothèse d'une réaction du premier ordre par rapport à la concentration en pouvoir réducteur exprimé en glucose.

$$V = \frac{-dc}{dt} = k'_1 \cdot c$$

V = vitesse de dégradation

c = concentration en glucose exprimée en millimoles/L

k'_1 = constante de vitesse en minute⁻¹

Cette équation est valable pour une alcalinité et une température constantes. En appelant a le pou-

voir réducteur initial, c'est-à-dire au temps $t = 0$, et x la perte de pouvoir réducteur après un temps t , on a l'équation :

$$V = \frac{-d(a-x)}{dt} = k'_1 \cdot (a-x)$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = k'_1 \cdot (a-x)$$

$$\therefore \frac{dx}{a-x} = k'_1 \cdot dt$$

$$\therefore \int_0^t k'_1 \cdot dt = \int_0^x \frac{dx}{a-x}$$

$$\therefore k'_1 \cdot t = 1_n \cdot \frac{a}{a-x}$$

$$\therefore \left| k'_1 \cdot t = 2,303 \cdot \log \cdot \frac{a}{a-x} \right|$$

ou encore :

$$\left| \log(a-x) = \frac{-k'_1}{2,303} \cdot t + \log a \right| \quad (1)$$

ce qui montre que le logarithme de la concentration en glucose est une fonction linéaire du temps ; le coefficient de la droite étant :

$$\frac{-k'_1}{2,303}$$

$\left\{ \begin{array}{l} a \text{ et } x \text{ sont exprimés en millimoles/L} \\ t \text{ est exprimé en minutes} \\ k'_1 \text{ est exprimé en (minute}^{-1}\text{)}. \end{array} \right.$

Autrement dit, la dégradation alcaline du glucose (en milieu chaux-saccharose) à alcalinité et à température constantes est effectivement du premier ordre par rapport au glucose, si, pour des conditions expérimentales données, la constante de vitesse k'_1 reste constante ; ou si l'équation logarithmique (1) est vérifiée. Dans nos limites expérimentales, tous les chiffres obtenus au cours des essais, vérifient effectivement ces lois. Notons toutefois que cet accord n'est plus vrai si l'on poursuit la dégradation au-delà de 80 % de disparition du pouvoir réducteur. A partir de ce moment, en effet, $-\log(a-x)$ n'est plus une fonction linéaire du temps ; on observe nettement un ralentissement de la réaction de disparition du pouvoir réducteur ce qui pourrait laisser supposer une accumulation de produits réducteurs dans la solution. Cette constatation sera beaucoup mieux mise en évidence encore dans la seconde partie de cette étude, celle consacrée à la cinétique de la dégradation à pH constant.

Nous avons porté, sur la figure 4, un exemple de cet accord avec le premier ordre. Cette figure traduit la dégradation du glucose aux conditions suivantes :

— alcalinité : 0,09 éqv OH/L
 — température : 70° C
 — saccharose : 9,5 g % ml.

A part l'allure légèrement incurvée entre le temps 0 et 3 minutes (fait sur lequel nous reviendrons dans le chapitre IV concernant la dégradation à pH constant), il y a linéarité parfaite.

Nous faisons, d'autre part, suivre à titre d'exemple, les calculs qui ont conduit à l'obtention de la constante de vitesse k'_1 de l'essai ci-dessus.

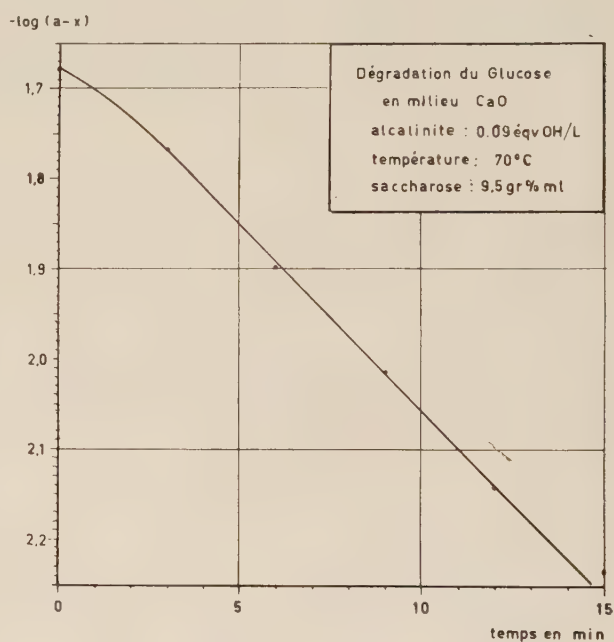


Fig. 4

Glucose		N° essai : 51			
		Alcalinité : 0,09 éqv OH/L			
		Température : 70° C			
		Saccharose : 9,5 gr % ml			
Temps min.	Millimoles glucose/L	a	$2,303 \times \frac{\log a}{a-x}$	k'_1	$\log(a-x)$
		a - x			
0	20,952				— 1,679
3	17,060	1,228	0,205	0,068	— 1,768
6	12,650	1,656	0,504	0,084	— 1,898
9	9,650	2,171	0,776	0,086	— 2,015
12	7,210	2,906	1,066	0,088	— 2,142
15	5,820	3,600	1,280	0,085	— 2,235

1^{re} conclusion.

Pour des conditions données de température, d'alcalinité et de concentration en saccharose, la constante de vitesse k'_1 est constante en fonction du temps de dégradation. Cette réaction est donc bien du premier ordre par rapport au glucose (excepté au démarrage de la réaction et au delà de 80 % de disparition du pouvoir réducteur).

2) Influence de l'alcalinité sur la vitesse de réaction.

Nous nous permettons tout d'abord de rappeler que du fait de l'alcalinisation du milieu par la chaux, tous nos essais ont également dû se faire en présence de saccharose, pour permettre la solubilisation de cette chaux. Nous ne pouvons donc pas parler de l'influence « exclusive » de l'alcalinité mais donnons les incidences d'une variation de l'alcalinité en présence d'une teneur constante en saccharose.

Les tableaux suivants, I à IV, rassemblent les données numériques relatives aux essais effectués par différentes conditions expérimentales.

La figure 5 exprime la fonction existant entre la constante de vitesse k'_1 (en ordonnée) et l'alcali-

TABLEAU I

Température : 50° C	
Glucose	Saccharose : 19 gr % ml
Alcalinité CaO Concentration en éqv OH/L	Constante de vitesse k'_1
$0,85 \cdot 10^{-1}$	0,003
$1,80 \cdot 10^{-1}$	0,013
$3,71 \cdot 10^{-1}$	0,038
$5,57 \cdot 10^{-1}$	0,055

TABLEAU II

Température : 70° C	
Glucose	Saccharose : 19 gr % ml
Alcalinité CaO Concentration en éqv OH/L	Constante de vitesse k'_1
$0,88 \cdot 10^{-1}$	0,050
$1,73 \cdot 10^{-1}$	0,166
$1,80 \cdot 10^{-1}$	0,190
$3,61 \cdot 10^{-1}$	0,323
$5,64 \cdot 10^{-1}$	0,622

TABLEAU III

Température : 80° C	
Glucose	Saccharose : 19 gr % ml
Alcalinité CaO Concentration en éqv OH/L	Constante de vitesse k'_1
$0,94 \cdot 10^{-1}$	0,16
$1,88 \cdot 10^{-1}$	0,55
$3,69 \cdot 10^{-1}$	1,04
$5,04 \cdot 10^{-1}$	1,50

TABLEAU IV

Température : 80° C	
Glucose	Saccharose : 9,5 gr % ml
Alcalinité CaO Concentration en éqv OH/L	Constante de vitesse k'_1
$0,90 \cdot 10^{-1}$	0,23
$1,75 \cdot 10^{-1}$	0,68
$3,51 \cdot 10^{-1}$	1,44

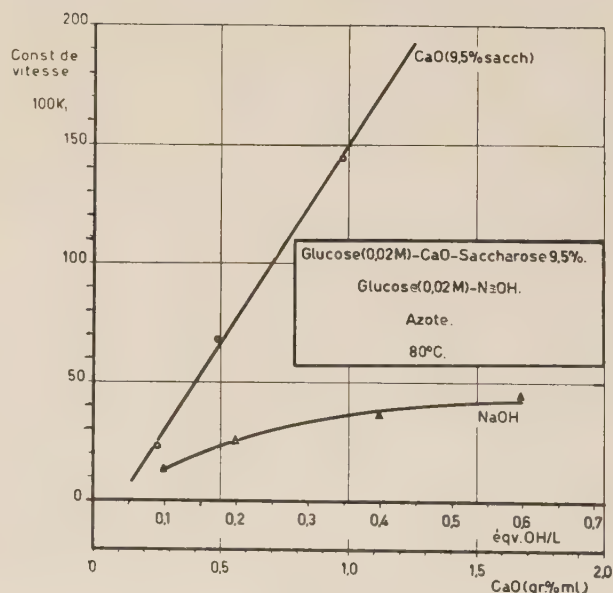


Fig. 5

Comparaison des vitesses de dégradation du glucose en milieu CaO et en milieu NaOH.

rité du milieu (en abscisse) pour une teneur en saccharose et une température bien définies, constantes (température = 80° C ; saccharose = 9,5 g

% ml). On remarque que k'_1 est une fonction linéaire de l'alcalinité ; entre 0,1 et 0,6 éqv OH/L, on peut dire que la constante de vitesse croît avec l'augmentation de l'alcalinité.

De plus, — et la remarque vaut pour toutes les conditions expérimentales de température et de concentration en saccharose (comme on pourra le voir sur les figures ultérieures) — cette droite ne passe pas par l'origine des axes ; cela donne une impression d'existence d'une « alcalinité d'amorçage », qui conditionnerait le démarrage de la réaction, puisque la fonction linéaire coupe l'axe des alcalinités.

Sur cette même figure, nous avons tracé la courbe relative à la dégradation du glucose par NaOH, sans saccharose, aux mêmes conditions expérimentales. R. PIECK (55) (1954). On observe aisément les différences suivantes :

1) Alors que la vitesse croît linéairement avec l'alcalinité en CaO, elle tend — par contre — vers un palier dans le cas de NaOH.

2) La vitesse de dégradation, à même alcalinité et même température, est bien plus élevée avec la chaux qu'avec la soude, et cette différence est d'autant plus importante que l'alcalinité s'accroît.

Ainsi, à 0,2 éqv OH/L, le rapport

$$\frac{k'_1 (\text{CaO}) 80^\circ}{k'_1 (\text{NaOH}) 80^\circ} = 3,$$

tandis que à 0,45 éqv OH/L

$$\frac{k'_1 (\text{CaO}) 80^\circ}{k'_1 (\text{NaOH}) 80^\circ} = 4,5$$

3) Enfin, si l'on prolonge la courbe relative à la dégradation par NaOH, elle passe par l'origine ce qui a été d'ailleurs constaté par l'auteur précité ; tandis que ce fait ne se vérifie pas par la droite correspondant à la dégradation par la chaux.

A propos de cet « évitement » de l'origine par la droite k'_1 = fonction de l'alcalinité, on pourrait — à première vue — conclure au fait que pour des alcalinités situées entre 0 et 0,1 éqv OH/L cette fonction n'est plus linéaire. Cependant cette conclusion n'est pas très logique ; et en tout cas il reste à expliquer la raison pour laquelle cette alcalinité de 0,1 éqv OH/L constitue le point de départ de la linéarité dans l'allure de la dégradation.

Nous préférons émettre une autre hypothèse à ce phénomène : *l'influence du saccharose qui agit comme acide faible*. Rappelons tout d'abord que si nous avons étudié l'influence de l'alcalinité sur la vitesse de la réaction, c'est que nous nous trouvions dans une zone où il était pratiquement impossible de penser en valeurs pH ... ce qui est fort dommage. K. SMOLENSKI et W. KOZLOWSKI (62) (1935) ont recherché l'influence du saccharose sur le pH des solutions alcalines. L'attention des auteurs a été attirée par le fait qu'une solution de jus sucré à 0,10 g CaO % ml accusait un pH voisin de 11,5, tandis que la solution pure de NaOH, ou de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de même alcalinité se trouvait à 12,7 de pH. En titrant des solutions de NaOH et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ au moyen d'acides de différentes forces (HCl , H_2SO_3 , $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ et H_2CO_3), les auteurs ont trouvé que le saccharose réduisait considérablement le pH de ces solutions alcalines ; ils ont attribué cet effet du saccharose à ses fonctions acides.

SMOLENSKI cite également les travaux de KULLGREN, lequel découvrit que la vitesse de saponification de l'acétate d'éthyle diminuait si on ajoutait du saccharose à la solution de NaOH.

Divers auteurs ont déterminé la première constante d'acidité du saccharose ; citons :

$$\begin{aligned} \text{— DEDEK et TERECHOW} & : K_1 = 1,66 \times 10^{-13} \quad (\text{à } 19^\circ \text{ C}) \\ \text{— MICHAELIS et RONA} & : K_1 = 2,4 \times 10^{-13} \quad (\text{à } 17/18^\circ \text{ C}) \\ \text{— SMOLENSKI et KOZLOWSKI} & : K_1 = 1,91 \times 10^{-13} \quad (\text{à } 18^\circ \text{ C}) \end{aligned}$$

(cette dernière valeur est la moyenne des chiffres expérimentaux trouvés pour des concentrations en NaOH de 0,1 à 0,01 N et des concentrations en saccharose de 0,2 N à 0,5 N).

Nous faisons suivre un extrait du tableau constitué par SMOLENSKI en spécifiant bien que les chiffres indiqués sont les résultats de mesures effectuées à 18° C.

En interpolant, au moyen des chiffres de ce tableau, on obtient finalement pour une solution de 0,1 N en NaOH et renfermant 9,5 % de saccharose, un Δ pH de — 0,75 par rapport à la solution pure 0,1 N de NaOH, c'est-à-dire un pH égal à $13,06 - 0,75 = 12,31$. Le tableau ci-dessous indique bien que, en solution de NaOH pur, un pH de 12,31 correspond à une normalité de 0,02. Autrement dit, d'après les recherches de SMOLENSKI :

une solution 0,02 N de NaOH pur

et

une solution 0,1 N de NaOH avec teneur de 9,5 g % ml de saccharose

ont un pH identique voisin de 12,3.
(DÉTERMINÉ À 18° C)

TABLEAU V

Normalité en NaOH	pH solution pure NaOH	solution de saccharose		
		6,8 gr % ml	17,1 gr % ml	34,2 gr % ml
N	13,82	13,79	13,50	13,09
0,5 N	13,59	13,42	13,04	12,53
0,2 N	13,24	12,88	12,46	11,94
0,1 N	13,06	12,43	12,03	11,56
0,05 N	12,74	12,06	11,65	11,21
0,02 N	12,34	11,57	11,21	10,74

De notre côté, nous avons élaboré — pour satisfaire à notre étude de la cinétique de la dégradation à pH constant (que nous examinerons ultérieurement dans ce rapport) — des courbes de titrages potentiométriques. Ces titrages ont été effectués sur des solutions présentant les mêmes conditions de température, de concentration en ions Ca^{++} et de teneur en saccharose, que celles auxquelles furent réalisées les dégradations.

Nous avons extrait, ci-après, les chiffres obtenus pour une température de 80°C et des concentrations variables en saccharose : 0 g % ml, 15 g % ml et 30 g % ml.

Pour une même alcalinité ($1,12 \cdot 10^{-2}$ éqv OH/L), il vient :

— pour teneur saccharose de 0 g % ml :
pH = 10,2
— pour teneur saccharose de 15 g % ml :
pH = 9,6
— pour teneur saccharose de 30 g % ml :
pH = 9,35
(valeurs de pH déterminées à 80°C).

En interpolant dans nos chiffres, pour reprendre le cas de la solution à 9,5 g % ml de teneur en saccharose, on s'aperçoit que le pH d'un tel milieu à la même alcalinité de $1,12 \cdot 10^{-2}$ éqv OH/L, est de 9,8 soit 0,4 unité pH en moins que la solution exempte de saccharose.

L'allure des courbes potentiométriques que nous examinerons plus loin, permet de supposer que ces Δ pH, occasionnés par la présence de saccharose, restent sensiblement constants lorsque l'alcalinité s'élève jusqu'à une valeur limite correspondant à une solution 0,1 N en NaOH. Au delà de cette limite, les Δ pH perdent beaucoup de leur importance ; c'est ce que montre d'ailleurs aussi le tableau de SMOLENSKI ci-dessus.

Cette alcalinité de 0,1 éqv OH/L constitue précisément la limite inférieure de notre champ d'expérimentation pour la dégradation à alcalinité élevée.

Si donc, nous reconsidérons la figure 5 par exemple, nous devons bien comprendre l'axe des abscisses comme représentant des alcalinités obtenues par titration (jusqu'à pH 7), c'est-à-dire des « alcalinités totales », ne tenant pas compte de l'influence du saccharose sur le milieu. Les dégradations elles, dépendraient des « alcalinités effectives » qui sont inférieures aux alcalinités totales, par suite de la neutralisation partielle opérée par « l'acidité du saccharose ». Si nous n'avons pas su calculer exactement cette diminution d'alcalinité, nous pouvons cependant en obtenir un ordre de grandeur puisque nous avons vu que l'action d'une teneur en saccharose égale à 9,5 g % ml se traduisait par une chute de pH de 0,4 unité, ce qui dans la région d'alcalinité voisine de 0,1 éqv OH/L, aurait pour effet de réduire cette alcalinité environ de moitié. Sur la figure 5, la valeur de la constante de vitesse : $100 k'_1 = 24$ devrait donc être pointée sur la verticale passant par l'alcalinité effective 0,05 éqv OH/L — (en 1^{re} approximation). Des corrections plus légères devraient, de même, être apportées aux points correspondant aux alcalinités plus élevées.

Nous pouvons observer alors, si ces modifications sont apportées à la figure envisagée (et aux autres en général), que la fonction linéaire : $k'_1 = \varphi$ de OH, passe par l'origine des axes.

Si nous représentons par b l'alcalinité, l'allure « non-corrigée » de la droite est de la forme :

$$100 k'_1 = m \cdot b + p \quad (p = \text{constante}).$$

Dans le cas des dégradations du glucose à la température de 80°C et en présence de 9,5 g % ml de saccharose, la formule précédente devient :

$$100 k'_1 = 466 \cdot b - 21,4.$$

Confirmant ce qui vient d'être dit plus haut, on comprend que la constante perd de son importance lorsque l'alcalinité s'accroît. En « corrigeant » l'allure de la droite comme il en a été fait mention plus haut (en première approximation), on obtient :

$$100 k'_1 = 422 b + 3.$$

Ici la constante devient négligeable et le serait a fortiori si les autres points de la droite avaient aussi été corrigés.

D'où la forme corrigée de la fonction linéaire :

$$k'_1 = k_1 \cdot b.$$

2^e conclusion.

La constante de vitesse (k'_1) croît linéairement avec l'élévation de l'alcalinité. Cette fonction est proportionnelle si nous tenons compte de la neutralisation d'une partie de l'alcalinité par la quantité de saccharose se trouvant dans le milieu réactionnel. On peut donc dire que la réaction est également du premier ordre par rapport à l'alcalinité.

Remarque.

Nous spécifions bien que l'hypothèse de l'influence du saccharose ne signifie pas que ce dernier diminue, la vitesse de réaction, par une action spécifique mais que, neutralisant une fraction de l'alcalinité, la vitesse de réaction s'en trouve ainsi décriue.

3) Influence de la température sur la vitesse de dégradation.

Nous avons recherché l'influence de la température sur la vitesse de disparition du pouvoir réducteur, en opérant entre les limites 50° et 90° C.

Le tableau VI dispose les résultats numériques d'essais (réalisés en présence de 19 % de saccharose et à diverses alcalinités), de telle sorte que soit bien marquée cette action de la température de réaction.

La figure 6 rassemble les valeurs de la constante de vitesse k'_1 en fonction de l'alcalinité, pour les diverses températures utilisées. Le faisceau de droites ainsi obtenu montre l'importance considérable du facteur température. La vitesse de dégradation s'accroît lorsque la température augmente, pour une alcalinité et une concentration en saccharose déterminées. Ainsi, par exemple, pour :

- concentration en saccharose = 19 %
- et alcalinité = 0,36 éqv OH/L,

TABLEAU VI

Glucose	Dégradation en milieu CaO. Saccharose : 19 gr % ml			
Concentration en éqv OH/L	Constante de vitesse k'_1 aux températures de			
	50° C	70° C	80° C	90° C
0,09	0,003	0,050	0,160	0,420
0,18	0,013	0,190	0,550	1,300
0,36/0,37	0,038	0,323	1,040	—
0,56	0,055	0,622	—	—

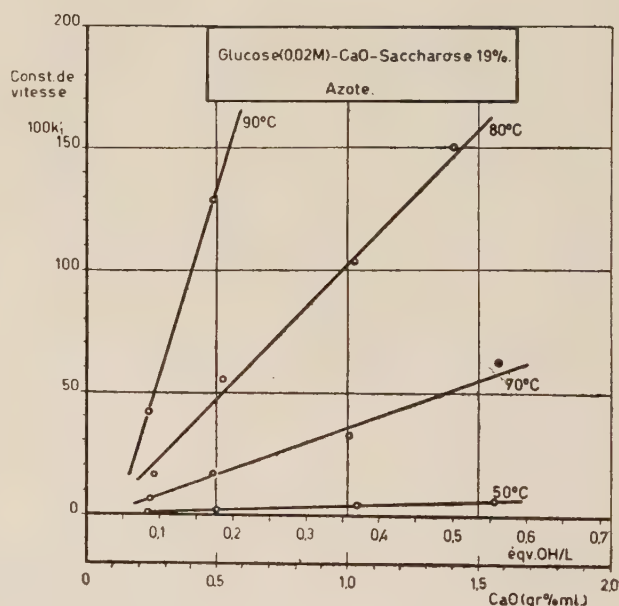


Fig. 6

Influence de la température sur la vitesse de dégradation du glucose.

une élévation de température depuis 70° C jusqu'à 80° C (accroissement de 10° C), triple environ la vitesse de réaction ; on a en effet :

$$\begin{aligned} & \sim 100 k'_1 (80^\circ \text{C} - 0,36 \text{ éqv OH/L} - 19 \% \text{ S}) = 104 \text{ min}^{-1} \\ & \text{et} \\ & \sim 100 k'_1 (70^\circ \text{C} - 0,36 \text{ éqv OH/L} - 19 \% \text{ S}) = 35 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

D'autre part, nous avons porté sur la figure 7 des valeurs de $\log k'_1$ en fonction de l'inverse de la température absolue. Ceci nous a permis d'ob-

tenir une valeur approchée de l'Energie d'Activation. Cette dernière est voisine de 26.900 calories que l'on peut rapprocher de la valeur de 26.090 calories trouvée par R. PIECK au cours de ses recherches en utilisant la soude comme alcali.

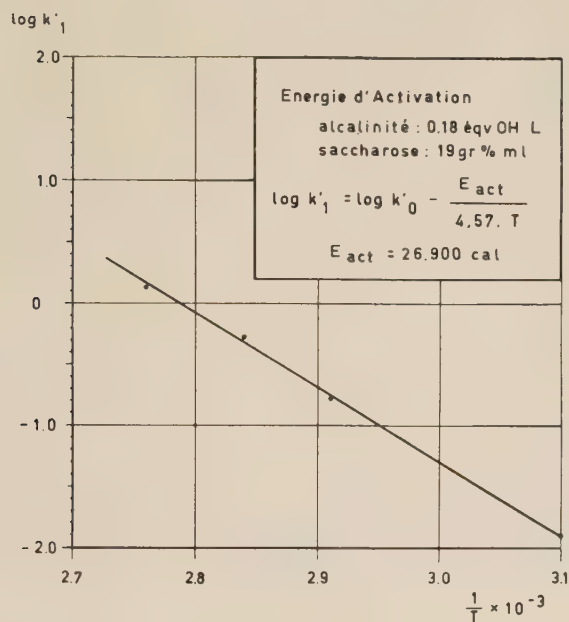


Fig. 7

3° Conclusion.

La constante de vitesse (k'_1) s'accroît lorsque la température augmente. Pour une alcalinité et une teneur en saccharose bien déterminées, une élévation de 10° C en température de dégradation triple environ la vitesse de celle-ci.

4) Influence de la teneur en saccharose sur la vitesse de dégradation.

Ayant réalisé nos essais de dégradation avec différentes concentrations en saccharose, pour étudier l'influence éventuelle de ce dernier, nous avons porté dans le tableau VII les résultats obtenus.

De même la figure 8 donne les variations de la constante de vitesse k'_1 en fonction de l'alcalinité, pour diverses teneurs en saccharose, avec une température constante de 80° C.

On remarque que pour une alcalinité déterminée, la constante de vitesse décroît au fur et à mesure que le pourcentage en saccharose est plus élevé.

Ainsi, à l'alcalinité de 0,355 éqv OH/L, la constante de vitesse k'_1 est égale à :

- 1,50 min⁻¹ pour saccharose = 9,5 %
- 1,25 min⁻¹ pour saccharose = 14,25 %
- 1,02 min⁻¹ pour saccharose = 19 %

Autrement dit, en diminuant la teneur en saccharose de 19 % à 14,25 %, ou bien de 14,25 % à 9,5 %, on accroît chaque fois la vitesse de dégradation de 20 % environ, pour une alcalinité donnée. Ceci ne veut aucunement dire que ces variations de vitesses sont attribuables à une action spécifique du saccharose. Mais ce dernier, agissant en tant qu'acide faible, neutralise une fraction de la chaux en solution, réduisant ainsi l'alcalinité « disponible » du milieu.

TABLEAU VII

Glucose				
Dégradation en milieu CaO				
Température 80° C				
Concentration en éqv OH/L	Constante de vitesse k'_1			
	aux concentrations saccharose de			
	9,5 gr	14,25 gr	19 gr	33,2 gr
	% ml	% ml	% ml	% ml
0,09	0,23	0,20	0,16	0,14
0,18	0,68	—	0,55	0,27
0,36/0,37	1,44	1,25	1,04	—

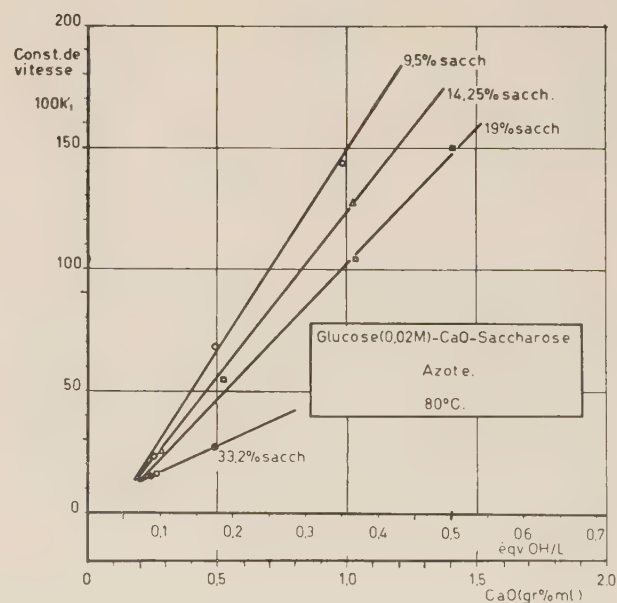


Fig. 8

Influence de la teneur en saccharose sur la vitesse de dégradation du glucose.

Nous avons déjà développé cette question de l'« influence du saccharose » dans le paragraphe traitant de l'action de l'alcalinité sur la vitesse de dégradation (page 22 et suivantes). Il était assez tentant de comparer — *malgré les conditions tout-à-fait différentes* — les résultats obtenus par

SMOLENSKI dans son étude de l'influence de la teneur en saccharose sur le pH, et nos chiffres concernant l'action de ce saccharose sur la vitesse de dégradation.

SMOLENSKI trouve que :

une solution à 14,25 % saccharose, 0,4 éqv OH/L	} ont un pH identique
et	
une solution à 9,5 % saccharose, 0,32 éqv OH/L	

Nos chiffres indiquent que :

une solution à 14,25 % saccharose, 0,4 éqv OH/L	} ont une même constante k'_1
et	
une solution à 9,5 % saccharose, 0,34 éqv OH/L	

Des analogies semblables peuvent être déduites pour les autres concentrations en saccharose et alcalinités ; ce qui semble bien indiquer une assez nette similitude d'action du saccharose sur le pH de la solution d'une part et sur la vitesse de dégradation d'autre part ; ceci tend à renforcer notre hypothèse des fonctions acides du saccharose, comme étant la base de l'influence de ce dernier sur la vitesse de dégradation.

résorbé à 10 % de sa valeur initiale ? (teneur en saccharose égale 19 %).

Solution.

Au nombre 90 de l'axe des abscisses (90 égale le pourcentage du pouvoir réducteur disparu), on élève la verticale. Cette dernière rencontre le rayon issu de l'origine des axes, et aboutissant à la valeur

4^e Conclusion :

Une diminution de la teneur en saccharose augmente la vitesse de dégradation du pouvoir réducteur. Ainsi, pour une alcalinité et une température définies, un décroissement de la concentration de saccharose, de 14,25 % à 9,5 %, élève la vitesse de dégradation de 20 %. Cette influence du saccharose est due à ses fonctions acides, ce qui entraîne une diminution de l'alcalinité du milieu.

Les nomogrammes suivants (figures 9, 10, 11) rassemblent les différents résultats issus de la recherche sur la dégradation du glucose en milieu CaO.

Pratiquement, ces nomogrammes permettent de trouver le temps requis pour détruire un pourcentage déterminé du glucose initial à une température, une alcalinité et une teneur en saccharose données.

La première figure montre aisément comment fonctionne le nomogramme.

Problème.

Combien de temps faut-il pour que le pouvoir réducteur d'une solution de glucose à 0,5 g CaO % ml d'alcalinité et à 50° C de température soit

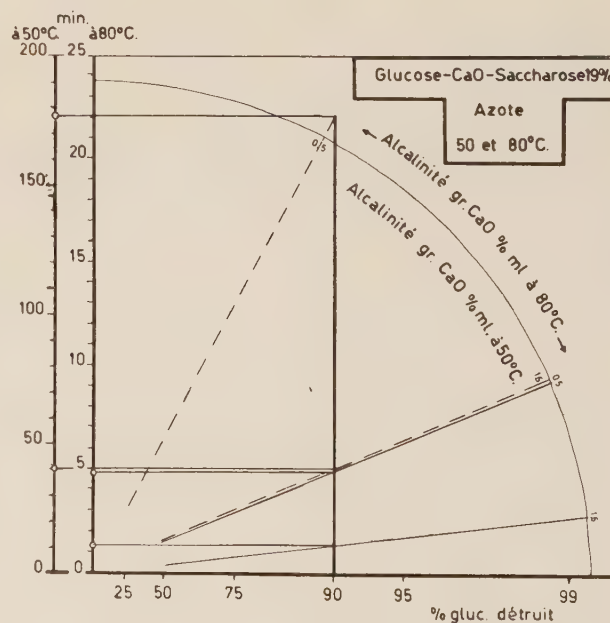


Fig. 9

Temps requis pour détruire un pourcentage déterminé du glucose initial à une température et une alcalinité données.

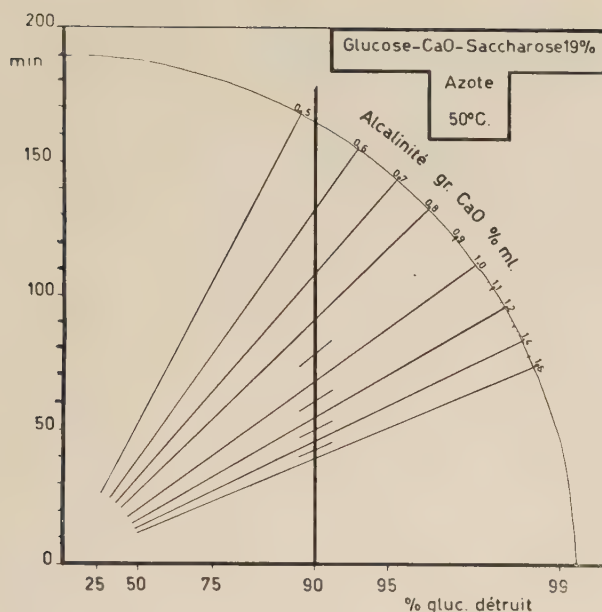


Fig. 10

Temps requis pour détruire un pourcentage déterminé du glucose initial à la température de 50° C pour diverses alcalinités.

0,5 de l'échelle des alcalinités à 50° C. Par ce point de concours, on mène l'horizontale qui rencontre l'axe des ordonnées donnant les « temps requis » à la température de 50° C. On trouve dans le cas présent 178 minutes.

Si la température avait été 80° C au lieu de 50° C, le temps requis aurait été de 4 minutes 45 secondes.

Le tableau suivant, extrayant les 4 résultats de ce premier nomogramme est instructif, car il permet de comparer concrètement les influences de la température et de l'alcalinité sur la vitesse de dégradation.

Glucose + CaO + Saccharose 19 %			
Temps requis en minutes pour dégrader 90 % du pouvoir réducteur.			
Alcalinité Gr CaO % ml	Température		
	50° C	80° C	
	0,5	178	4,75
	1,6	40	1,25

Sur les deux autres nomogrammes, on pourra présenter toutes les conditions possibles de dégradation et déterminer de la même façon les durées nécessaires à un pourcentage de dégradation donné.

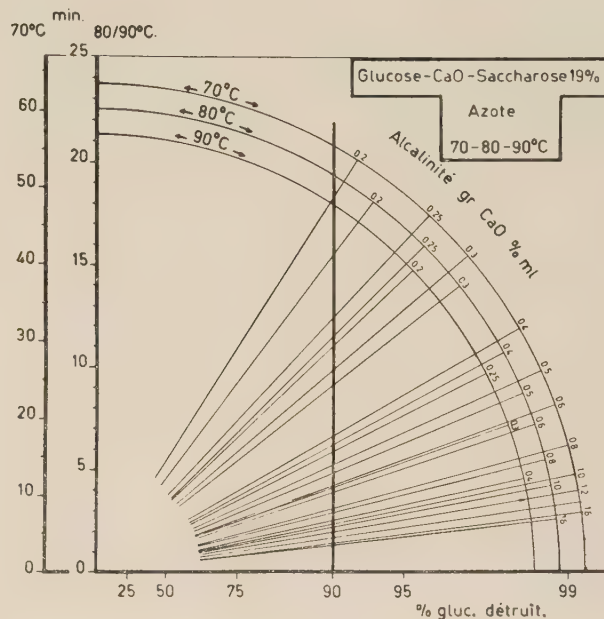


Fig. 11

Temps requis pour détruire un pourcentage déterminé du glucose initial aux températures 70-80 et 90° C pour diverses alcalinités.

Remarques.

1) Les nomogrammes valent pour une teneur en saccharose de 19 %. Si cette dernière est de 14,25 %, il suffit de diminuer de 20 % le temps obtenu sur le nomogramme ou de multiplier le temps lu par 0,8 ; de même, pour 9,5 % de saccharose, il faut multiplier le temps lu par 0,64.

2) Ces nomogrammes ne sont valables que pour des solutions glucose-saccharose-CaO, c'est-à-dire ne contenant pas d'autres substances «non-sucre».

§ B. Dégradation du Fructose.

Conditions expérimentales :

— concentration initiale en fructose : ± 20 millimoles/L ;

- limites d'alcalinité : 0,1 à 0,3 éqv OH/L ;
- limites de température : 50° à 80° C ;
- concentrations en saccharose : 9,5 % et 19 %.

Exemple : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Alcalinité} : 0,09 \text{ éqv OH/L} \\ \text{Température} : 70^\circ \text{ C} \\ \text{Saccharose} : 19 \% \end{array} \right.$

1) Ordre de la réaction.

Cette recherche sur la dégradation du fructose à alcalinité élevée s'est révélée très ardue ; en effet : les grandes vitesses qui ont été obtenues dans cette seconde partie de l'étude de la cinétique, ont rendu les essais très difficiles ; ceux-ci exigeaient des prélèvements d'échantillons très rapprochés, parfois à raison de trois prises en 60 secondes. Comme chaque prélèvement demande trois secondes, il fallait énormément de soins pour respecter la constance des écarts et éviter ainsi des erreurs appréciables dans la détermination des pouvoirs réducteurs.

D'autre part, ces vitesses de dégradation élevées ont limité le champ de nos expériences : ainsi nous n'avons pas pu réaliser d'essais à des alcalinités supérieures à 0,3 éqv OH/L et des températures dépassant 80° C.

Il est impossible — en fait — d'attribuer un ordre à la dégradation globale du pouvoir réducteur, en partant de fructose.

a) Si nous considérons le *début de la réaction*, l'expérience nous montre que l'on peut admettre l'ordre un en fonction de la concentration en hexose.

Limitant cette réaction à 25 % de destruction du pouvoir réducteur initial (ce qui demande 2 minutes 30 secondes), on obtient les constantes de vitesses suivantes :

$$k'_1 (30 \text{ sec.}) = 0,11$$

$$k'_1 (60 \text{ sec.}) = 0,11$$

$$k'_1 (90 \text{ sec.}) = 0,11$$

$$k'_1 (120 \text{ sec.}) = 0,11$$

$$k'_1 (150 \text{ sec.}) = 0,12$$

On peut donc dire que, dans ces limites, la réaction est du premier ordre par rapport au fructose présent.

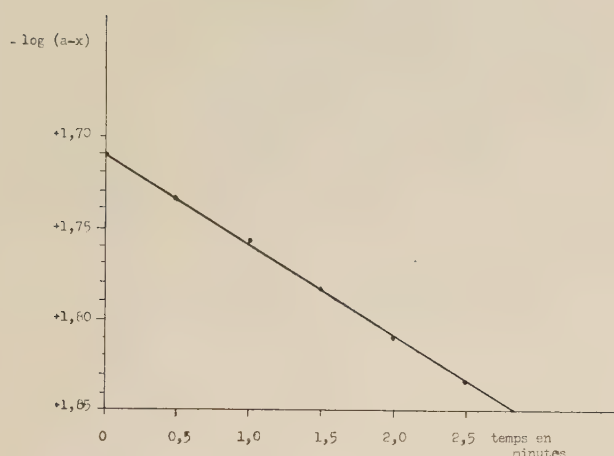
Voici d'ailleurs le tableau des données expérimentales de l'essai susmentionné.

Fructose		N° essai : 86			
		Alcalinité : 0,09 éqv OH/L			
		Température : 70° C			
		Saccharose : 19 gr % ml			
Temps min.	Millimoles fructose par litre	a $a - x$	$2,303 \times \log \frac{a}{a - x}$	k'_1	$\log (a - x)$
0	19,487				— 1,710
0,5	18,437	1,057	0,055	0,11	— 1,734
1,0	17,511	1,113	0,108	0,11	— 1,757
1,5	16,464	1,184	0,168	0,11	— 1,784
2,0	15,540	1,254	0,226	0,11	— 1,810
2,5	14,588	1,336	0,290	0,12	— 1,836

b) Si nous considérons l'entière de la réaction, on s'aperçoit que la constante de vitesse k'_1 diminue bientôt progressivement, sans jamais atteindre de palier.

Comparant les résultats obtenus pour le fructose

avec ceux du glucose, on constate de plus que si la vitesse initiale de la réaction fructose est nettement plus élevée que celle de la réaction glucose, on obtient par contre — à la fin de la dégradation — des vitesses pratiquement identiques.



Dégradation du fructose en milieu CaO
 alcalinité : 0,09 éqv OH/L
 température : 70° C
 saccharose : 19 gr % ml.
 (Réaction limitée à 25 % de destruction).

Exemple : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Alcalinité} : 0,09 \text{ éqv OH/L} \\ \text{Température} : 80^\circ \text{ C} \\ \text{Saccharose} : 9,5 \% \end{array} \right.$

si $k'_{1.G}$ = constante de vitesse du glucose

et $k'_{1.F}$ = constante de vitesse du fructose

on obtient :

$$k'_{1.G \text{ (initial)}} = 0,30 \text{ min}^{-1}$$

$$k'_{1.G \text{ (final)}} = 0,28 \text{ min}^{-1}$$

$$k'_{1.F \text{ (initial)}} = 0,85 \text{ min}^{-1}$$

$$k'_{1.F \text{ (final)}} = 0,28 \text{ min}^{-1}$$

$$\therefore \text{Initialement : } k'_{1.F} = 2,6 \times k'_{1.G}$$

$$\therefore \text{Finalement : } k'_{1.F} = k'_{1.G}$$

Cette dégradation initiale plus rapide du fructose est un fait absolument général, quels que soient l'alcalinité ou la température du milieu.

Ainsi :

— à 50° C et une alcalinité de 0,09 ou 0,18 éqv OH/L, en présence de 9,5 % de saccharose, on obtient :

$$k'_{1.F \text{ (initial)}} = 8 \times k'_{1.G \text{ (initial)}}$$

— d'autre part, à 70° C et une alcalinité de 0,09 ou 0,18 éqv OH/L, en présence de 9,5 % saccharose, on obtient :

$$k'_{1.F \text{ (initial)}} = 3,4 \times k'_{1.G \text{ (initial)}}$$

Nous avons tracé sur la figure 12 la variation du rapport initial $k'_{1.F} / k'_{1.G}$ en fonction de la tem-

pérature, supposant des conditions expérimentales identiques et une teneur de 9,5 g % ml en saccharose.

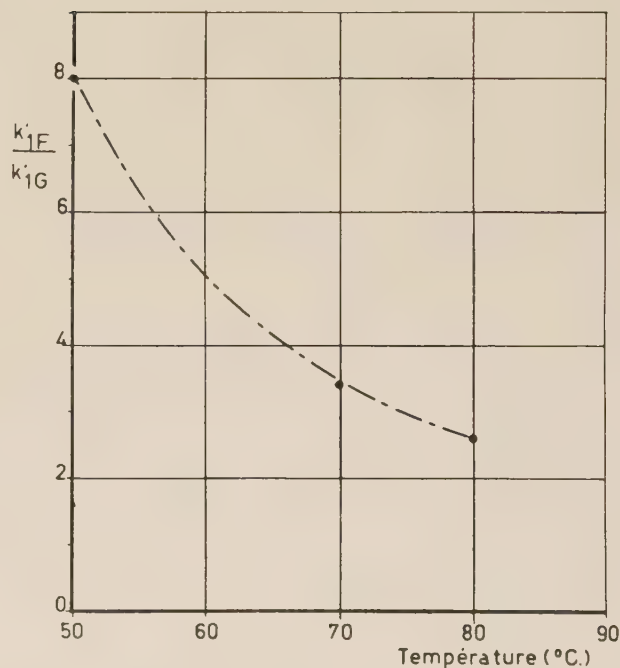


Fig. 12

Variation du rapport entre les vitesses de dégradation du Fructose et du Glucose en fonction de la température (aux mêmes conditions expérimentales).

Teneur en saccharose : 9,5 %

Les figures suivantes (13, 14, 15, 16, 17, 18), sur lesquelles sont tracés les chutes du pouvoir réducteur en fonction du temps, montrent aussi clairement l'allure toute différente des courbes se rapportant au glucose d'une part, et celles du fructose de l'autre.

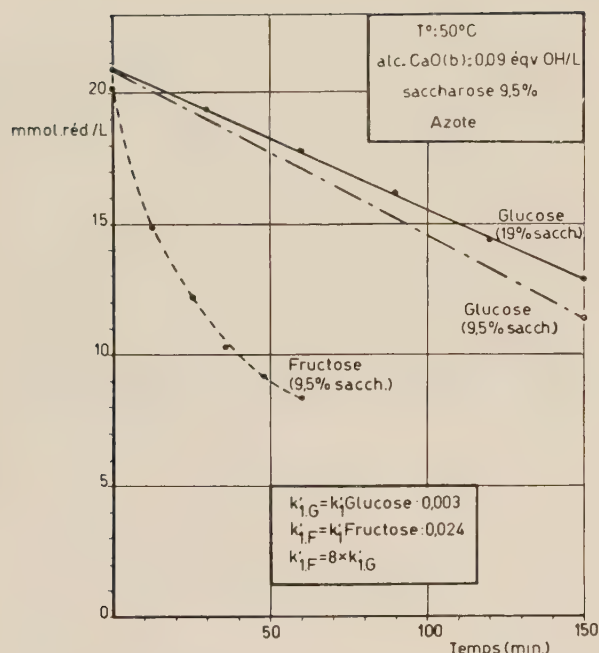


Fig. 13

Dégradations comparées du Glucose et Fructose dans les mêmes conditions expérimentales.

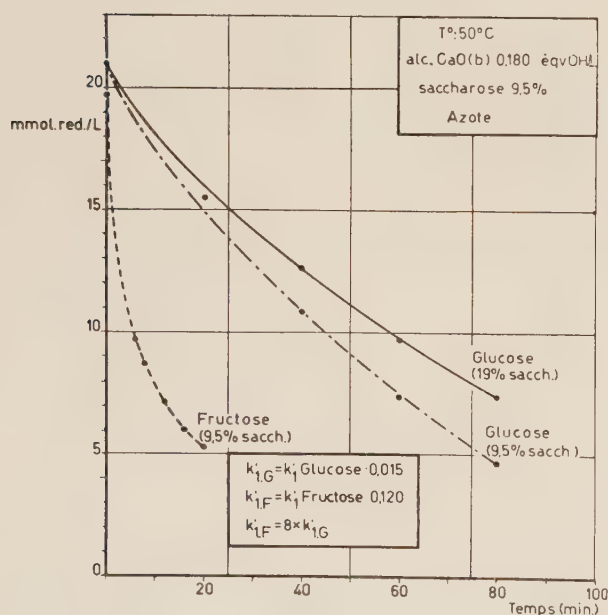


Fig. 14

Dégradations comparées du Glucose et Fructose dans les mêmes conditions expérimentales.

Les deux figures (17 et 18) semblent spécialement intéressantes étant donné l'état avancé des dégradations — respectivement 75 % et 90 %.

Malgré une vitesse initiale 2,6 fois plus grande dans le cas de la dégradation du fructose, on voit que les courbes finissent par se rejoindre indiquant par là que la dégradation totale du pouvoir réducteur sera atteinte — en fin de compte — après la même durée, que l'on parte de glucose ou de fructose.

Il résulte de ces essais, qu'on ne peut — en fait — jamais parler de dégradation de glucose,

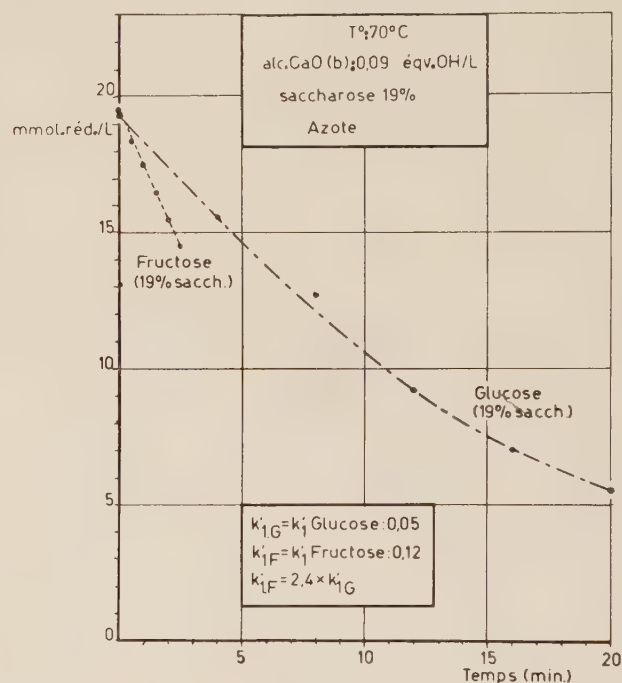


Fig. 15

Dégradations comparées du Glucose et Fructose dans les mêmes conditions expérimentales.

ou de dégradation de fructose. Ceci est naturellement en parfait accord avec la théorie de Lobry de Bruyn; et nous développerons cette question sur le terrain mathématique dans la seconde partie de la recherche (dégradation à pH constant). Dès qu'un de ces hexoses est mis en solution alcaline, il se produit une interconversion, en sorte que l'on se trouve directement en présence des deux hexoses; la chute du pouvoir réducteur provient donc de la dégradation simultanée des deux hexoses. Mais ce phénomène d'interconversion a une réper-

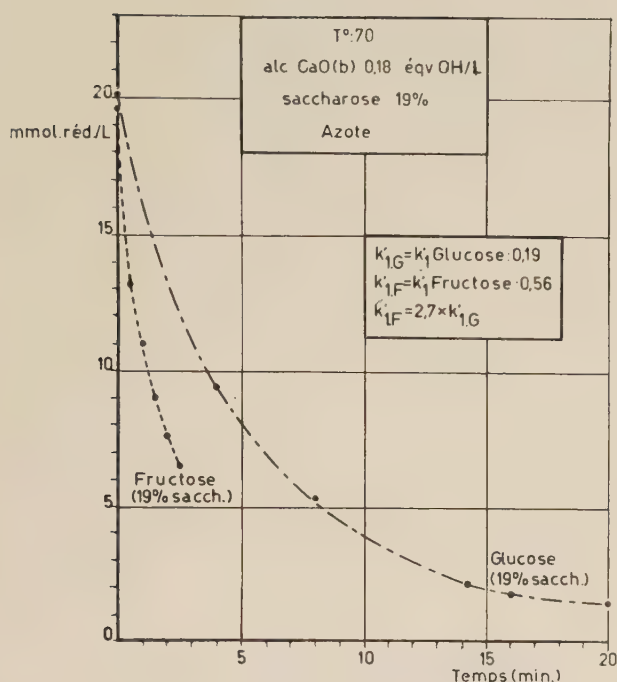


Fig. 16

Dégradations comparées du Glucose et Fructose dans les mêmes conditions expérimentales.

cussion toute différente selon que l'hexose initial est le glucose ou le fructose. Nous montrerons en effet, mathématiquement plus loin, que :

1) la vitesse d'interconversion dans le sens fructose-glucose vaut environ le double de la vitesse d'interconversion dans le sens glucose-fructose ;

2) les vitesses d'interconversion de chaque hexose sont supérieures aux vitesses de dégradation respectives (en moyenne : le double ou le triple).

En associant ces deux points au fait que la vitesse propre de dégradation du fructose est largement supérieure — comme il vient d'être dit — à celle du glucose, on arrive aux deux conclusions suivantes :

a) en partant de glucose initial, il se forme une certaine quantité de fructose, lequel se dégrade plus facilement que le glucose, si bien que la quantité de glucose présent dépasse toujours largement la quantité de fructose issue au cours de l'interconversion. Ces conditions sont la raison de la possibilité d'interpréter la cinétique de la dégradation globale par le premier ordre.

b) en partant du fructose initial, par contre, il se forme une quantité de glucose bien plus importante (le double environ) qui se dégrade moins rapidement que le fructose ; si bien qu'il arrive un moment où la solution renferme plus de glucose que de fructose. Cela explique que la constante de vitesse k'_{1F} soit ini-

tialement très grande, puis diminue considérablement au fur et à mesure que la dégradation devient progressivement une dégradation de glucose.

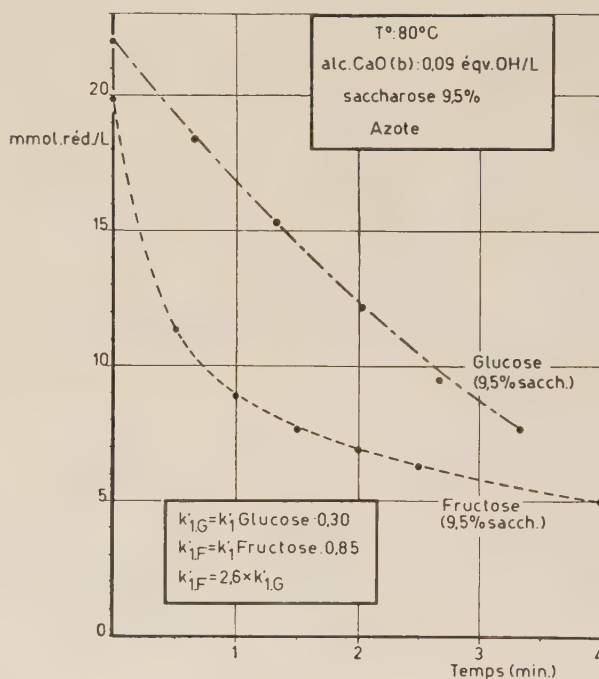


Fig. 17

Dégradations comparées du Glucose et Fructose dans les mêmes conditions expérimentales.

Remarque.

Nous regrettons d'avoir dû faire appel ci-dessus à des éléments qui vont seulement être expliqués ultérieurement. En effet, il ne nous a pas été possible, malheureusement, de déduire les conclusions qui viennent d'être exposées, en nous basant mathématiquement sur ces essais à haute alcalinité. Les conditions expérimentales entraînent de trop grandes vitesses que pour déterminer avec précision

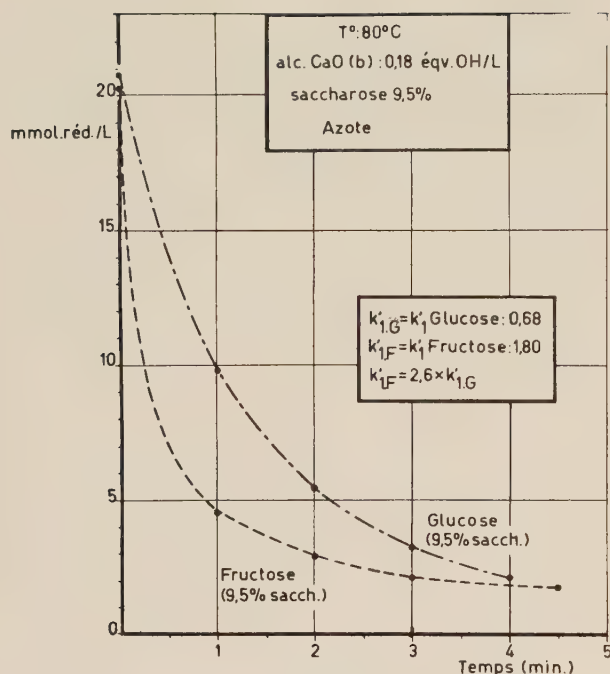


Fig. 18

Dégradations comparées du Glucose et Fructose dans les mêmes conditions expérimentales.

les constantes initiales, c'est-à-dire celles qui se rapportent à la dégradation de l'hexose pur.

2) Influence de l'alcalinité et de la température sur la vitesse de réaction de disparition du pouvoir réducteur à partir de fructose.

Nous avons voulu mettre en évidence, dans un but pratique, les variations de la cinétique du fructose en fonction de l'alcalinité et de la température. Afin d'éviter le plus possible l'influence du glucose produit par interconversion, seules les constantes de vitesses calculées en-deçà de 20 % de destruction ont été retenues et rassemblées en tableaux et figures. Nous rendant bien compte de l'imperfection de notre procédé, nous pensons qu'il permet quand même d'acquérir une idée des faits.

Les figures 19 et 20 indiquent que :

1) la constante de vitesse k'_1 (du fructose) croît linéairement avec l'élévation d'alcalinité, pour une température et une teneur en saccharose déterminées (Tableaux VIII et IX).

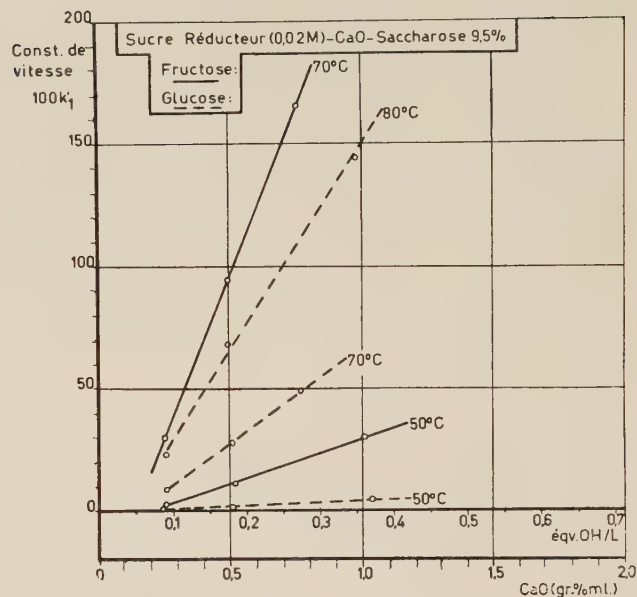


Fig. 19

Dégradations du fructose et du glucose
Comparaison des vitesses.

TABLEAU VIII

Fructose		Température : 50° C
		Saccharose : 9,5 gr % ml
Alcalinité CaO	Concentration en éqv OH/L	Constante de vitesse k'_1
0,90 . 10 ⁻¹		0,024
1,83 . 10 ⁻¹		0,120
3,60 . 10 ⁻¹		0,300

TABLEAU IX

Fructose		Température : 70° C
		Saccharose : 9,5 gr % ml
Alcalinité CaO	Concentration en éqv OH/L	Constante de vitesse k'_1
0,88 . 10 ⁻¹		0,29
1,77 . 10 ⁻¹		0,94
2,70 . 10 ⁻¹		1,65

2) L'élévation de température accroît fortement la vitesse de dégradation du fructose, pour une alcalinité et une teneur en saccharose définies. Ainsi, à l'alcalinité de 0,2 éqv OH/L et une teneur de

19 % saccharose, figure 20, on a :

$$\text{à } 70^{\circ} \text{ C} \quad k'_{1.F} = 0,6$$

$$\text{à } 80^{\circ} \text{ C} \quad k'_{1.F} = 1,4$$

ce qui revient à dire que 10° C d'élévation de température multiplie la vitesse par 2,3 (Tableau X).

TABLEAU X

Fructose		
Saccharose : 19 gr % ml		
Dégradation en milieu CaO		
Concentration en éqv OH/L	Constante de vitesse k'_1 aux températures	
	70° C	80° C
0,09	0,120	0,320
0,18	0,560	1,200

3) Dans le domaine de réaction s'étendant jusqu'à 20 % de diminution du pouvoir réducteur, les vitesses de dégradation sont bien plus élevées dans le cas du fructose que dans celui du glucose (Tableaux XI).

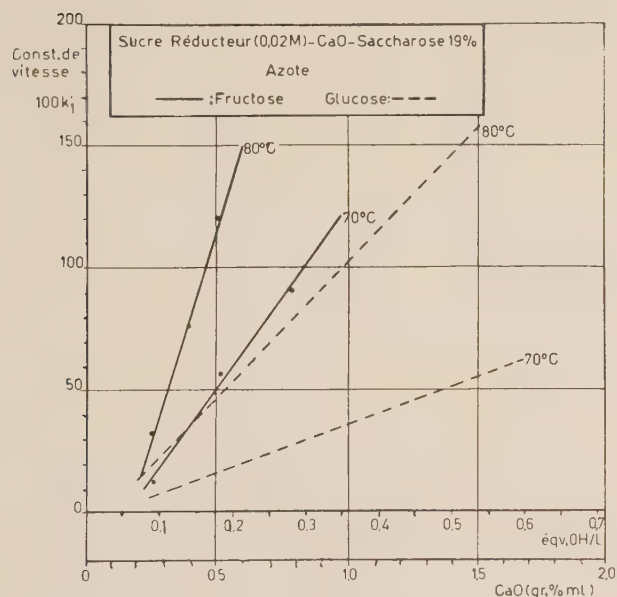


Fig. 20

Influence de la Température sur la vitesse de dégradation du fructose.

TABLEAU XI

Comparaison des vitesses de dégradation du glucose et du fructose en milieu CaO.

A) Température : 70° C
Saccharose : 19 gr % ml.

Alcalinité éqv OH/L	Glucose k'_1	Fructose k'_1
0,09	0,050	0,120
0,18	0,190	0,560

B) Température : 80° C
Saccharose : 19 gr % ml.

Alcalinité éqv OH/L	Glucose k'_1	Fructose k'_1
0,09	0,160	0,32
0,19/0,18	0,550	1,20

C) Température : 70° C
Saccharose : 9,5 gr % ml.

Alcalinité éqv OH/L	Glucose k'_1	Fructose k'_1
0,09	0,09	0,29
0,18	0,28	0,94

On remarque même sur la figure 19 que pour une alcalinité de 0,18 éqv OH/L, et une teneur en saccharose de 9,5 %, la constante de vitesse du fructose à 70° C est supérieure à la constante de vitesse du glucose à 80° C.

$$k'_{1(F/70^{\circ} \text{ C})} = 1,4 \times k'_{1(G/80^{\circ} \text{ C})}$$

Remarque.

Nous avons formulé une hypothèse pour expliquer la non-convergence à l'origine des axes, des droites « constante de vitesse » pour la dégradation du glucose (cfr page 24, 2° conclusion). Cette hypothèse s'applique aussi à la dégradation du fructose.

3) Influence de la teneur en saccharose sur la vitesse de réaction (Tableau XII).

La figure 21 montre que une diminution de la

TABLEAU XII

Fructose	Dégradation en milieu CaO	
	Température : 70° C	
	Concentration en éqv OH/L	Constante de vitesse k'_1 aux concentrations en saccharose
		9,5 gr % ml 19 gr % ml
	0,09	0,30 0,12
	0,18	0,94 0,56
	0,27/0,28	1,65 0,90

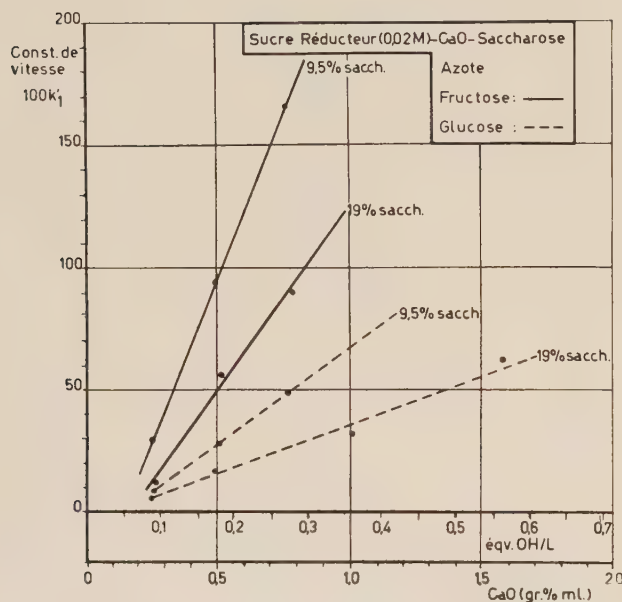


Fig. 21

Influence de la teneur en saccharose sur la vitesse de dégradation. T° : 70° C.

concentration en saccharose accroît la vitesse de dégradation. De plus, l'action du saccharose est pareille dans les deux cas, car le rapport des constantes à deux concentrations différentes en saccharose, est le même pour les deux hexoses.

Ainsi :

$$\frac{k'_1 (F/9,5 \% S/0,3 \text{ éqv OH/L/ } 70^\circ \text{ C})}{k'_1 (F/19 \% S/0,3 \text{ éqv OH/L/ } 70^\circ \text{ C})} = 1,88$$

$$\frac{k'_1 (F/19 \% S/0,3 \text{ éqv OH/L/ } 70^\circ \text{ C})}{k'_1 (F/9,5 \% S/0,3 \text{ éqv OH/L/ } 70^\circ \text{ C})} = 1,02$$

$$\text{d'où rapport} = \frac{1,88}{1,02} = 1,8$$

de même :

$$\frac{k'_1 (G/9,5 \% S/0,3 \text{ éqv OH/L/ } 70^\circ \text{ C})}{k'_1 (G/19 \% S/0,3 \text{ éqv OH/L/ } 70^\circ \text{ C})} = 0,55$$

$$\frac{k'_1 (G/19 \% S/0,3 \text{ éqv OH/L/ } 70^\circ \text{ C})}{k'_1 (G/9,5 \% S/0,3 \text{ éqv OH/L/ } 70^\circ \text{ C})} = 0,30$$

$$\text{d'où rapport} = \frac{0,55}{0,30} = 1,8$$

$$\frac{k'_1 (F - 19 \% S)}{k'_1 (F - 9,5 \% S)} = \frac{k'_1 (G - 19 \% S)}{k'_1 (G - 9,5 \% S)}$$

$$\frac{k'_1 (F - 19 \% S)}{k'_1 (F - 9,5 \% S)} = \frac{k'_1 (G - 19 \% S)}{k'_1 (G - 9,5 \% S)}$$

Ceci renforce encore notre hypothèse — formulée dans le chapitre réservé au glucose — de l'influence du saccharose par neutralisation partielle de l'alcalinité du milieu.

4) Nomogrammes des temps de destruction.

Les abaques ci-après figures 22 et 23 permettent — comme dans le cas du glucose — de déterminer les temps de destruction de quantités variables de fructose par des conditions expérimentales données, uniquement à des fins industrielles.

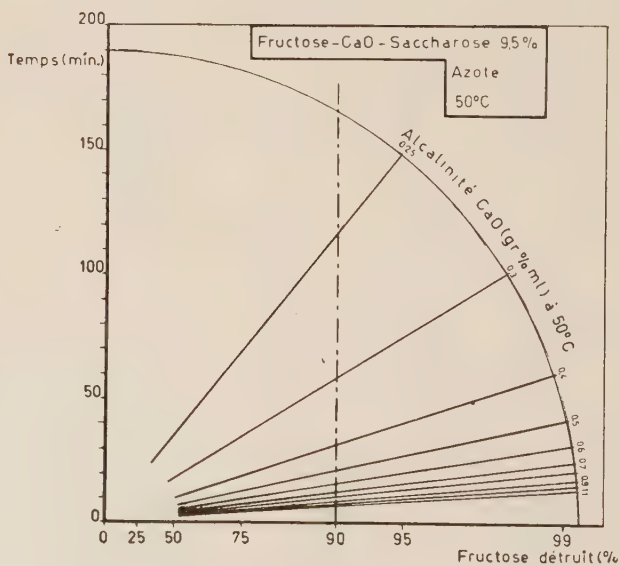


Fig. 22

Temps requis pour détruire un pourcentage déterminé du fructose initial à la température de 50° C pour diverses alcalinités.

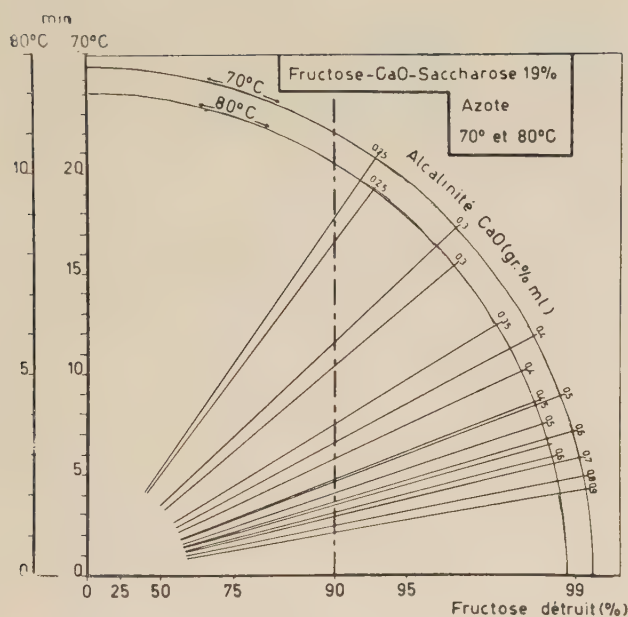


Fig. 23

Temps requis pour détruire un pourcentage déterminé du fructose initial aux températures 70-80 pour diverses alcalinités.

Avant de terminer cette « dégradation du fructose à haute alcalinité », nous avons voulu élaborer un dernier graphique (figure 24) qui rassemble toutes les valeurs obtenues, tant pour le fructose que pour le glucose, à toutes les températures et alcalinités utilisées au cours de nos essais, pour une teneur de 19 % en saccharose.

Cette figure exprimant la constante de vitesse pour n'importe quelle température et alcalinité est la synthèse de la comparaison des dégradations alcalines du glucose et du fructose, et fixe en une seule image toutes les valeurs qui ont été à la base des considérations et des développements antérieurs.

§ C. Dégradation du Sucre Inverti.

Dans l'introduction (page 5), nous avons signalé l'intérêt de ces recherches de dégradation pour l'industrie sucrière. Il va sans dire que le sucre réducteur rencontré dans la fabrication du sucre n'est ni le glucose pur, ni le fructose pur, mais le sucre inverti, c'est-à-dire un mélange à proportions égales de glucose et fructose.

Nous complétons donc logiquement l'étude du

glucose et celle du fructose par un troisième paragraphe consacré au sucre inverti.

Il pourrait paraître étonnant que nous ne mentionnons pas le sucre mannose dans la présente recherche. Les raisons en sont les suivantes :

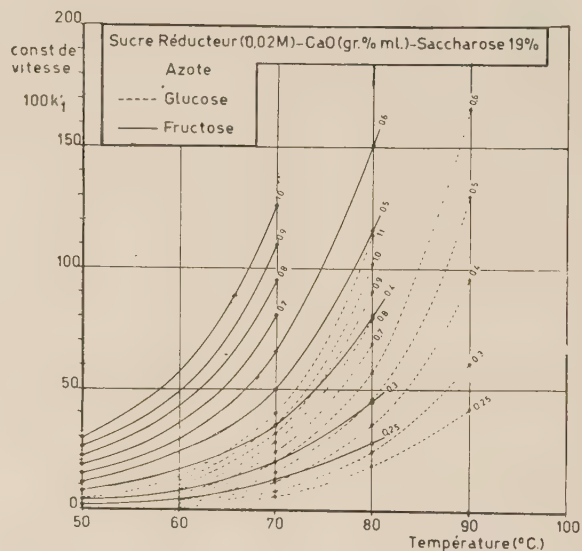


Fig. 24

Courbes exprimant la constante de vitesse (k'_1) en fonction de la température à alcalinité constante.

1) Nous avons essayé de déceler l'apparition de mannose au cours de l'interconversion inévitable dans nos essais à l'aide de deux méthodes :

- précipitation de l'hydrazone du mannose par addition d'acétate de phénylhydrazine ;
- chromatographie. Ces chromatographies n'ont pas été réalisées par nous-mêmes. Nous avons envoyé les échantillons au Prof. R. Weidenhagen (Süddeutsche Zucker Aktiengesellschaft - Zentrallaboratorium). En réponse à notre demande, le Prof. Weidenhagen nous a déclaré n'avoir pu mettre en évidence aucune présence de mannose ; il a pu trouver par contre des traces de psicose.

Nous n'avons pas pu montrer la présence de mannose.

Au cours de leurs recherches, Lobry de Bruyn et A. van Eckenstein ont obtenu une petite quantité de mannose (de 5 à 6 %) en partant de glucose ou de fructose. Toutefois, nous signalons

qu'outre le fait que les conditions expérimentales d'interconversion de ces auteurs étaient entièrement différentes des nôtres (dans leur cas : ébullition durant 10 minutes, à l'alcalinité de 2,5 ou 5 % en KOH), la concentration en hexose des essais Lobbry de Bruyñ était de 20 %, alors qu'elle se situait à 0,36 % pour nos recherches.

2) *La dégradation du mannose est excessive-ment lente.* Nous avons réalisé deux dégradations à partir de mannose pur pour évaluer la vitesse de réaction.

Ainsi, dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire 70° C et 0,09 éqv OH/L, nous avons obtenu :

$$k'_{1(\text{Glucose})} = 0,060$$

$$k'_{1(\text{Mannose})} = 0,003$$

La vitesse de disparition du pouvoir réducteur est donc 20 fois moindre lorsque l'on part de mannose au lieu de glucose.

(En comparant avec le fructose, on aurait eu un rapport encore plus élevé, de l'ordre de 50 à 1.)

Il est d'ailleurs significatif de constater, dans ces essais que la constante de vitesse croît en fonction du temps ; ce qui s'explique par le phénomène d'interconversion qui introduit dans la réaction du glucose et du fructose à vitesse de dégradation plus élevée.

Exemple : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Hexose initial : Mannose} \\ \text{Alcalinité : 0,18 éqv OH/L} \\ \text{Température : 70° C} \end{array} \right.$

$$k'_1 (\text{après 1 minute}) = 0,07$$

$$k'_1 (\text{après 5 minutes}) = 0,12$$

On voit donc que même s'il se produit du mannose par interconversion dans nos réactions (ce qui est très vraisemblable), il s'agit d'un hexose présent en très petite quantité et dont la vitesse de dégradation propre est négligeable — ceci nous conduit à négliger sa présence dans notre recherche.

Remarque.

Nous nous permettons dans cette parenthèse de signaler que les résultats des essais effectués avec le mannose ne sont pas en accord avec la théorie de KUSIN (16) (17) 1935) concernant la différence d'action de NaOH et Ca(OH)₂ sur le glucose. En effet, l'auteur admet que glucose + NaOH → mannose + fructose et glucose +

Ca(OH)₂ → mannose seul. Ceci semble incomparable avec le fait que

1) le glucose est dégradé plus rapidement par Ca(OH)₂ que par NaOH, et que

2) le mannose a une vitesse de dégradation très minime.

1) **Vérification de l'équivalence entre l'inverti d'une part et un mélange équimoléculaire du glucose-fructose d'autre part, du point de vue de notre cinétique.**

La figure 25 exprimant les variations de la constante de vitesse en fonction de l'alcalinité pour diverses températures et teneurs en saccharose montre bien qu'une solution d'inverti se dégrade exactement de la même manière qu'une solution équimoléculaire de glucose-fructose.

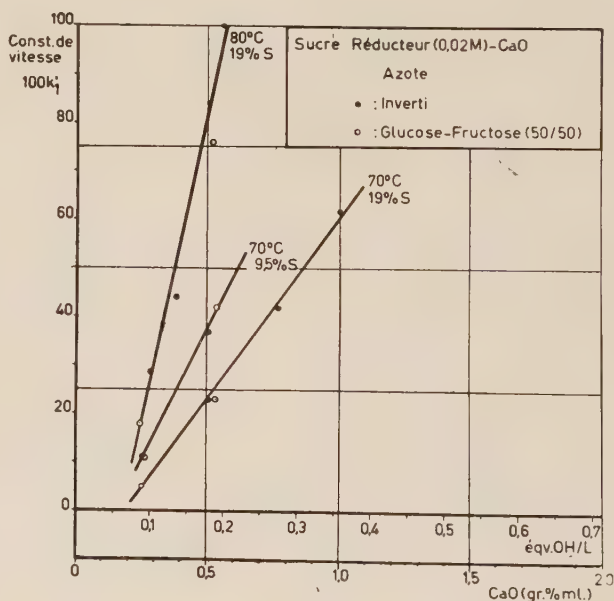


Fig. 25

Comparaison entre Vitesses de Dégradation de inverti et glucose-fructose (50/50).

2) **Allure de la courbe de disparition du pouvoir réducteur en fonction du temps de réaction.**

Sur les quatre figures qui suivent, 26, 27, 28 et 29, nous avons tracé chaque fois les courbes se rapportant respectivement à la dégradation du

glucose, fructose et sucre inverti pour des conditions expérimentales identiques.

Il est à remarquer que le glucose et le sucre inverti ont des allures de dégradations très voisines, tandis que celle du fructose est nettement dif-

férente, surtout dans les trois premières figures. Les valeurs des constantes de vitesses indiquent également que la dégradation du sucre inverti est bien plus proche de celle du glucose que du fructose.

TABLEAU XIII
Comparaison des constantes de vitesses

	T° : 70° C sacch. : 9,5 %		T° : 80° C sacch. : 19 %	
	Alc. 0,09 éqv OH/L	Alc. 0,18 éqv OH/L	Alc. 0,09 éqv OH/L	Alc. 0,18 éqv OH/L
Glucose	0,086	0,276	0,160	0,550
Inverti	0,110	0,350	0,200	0,800
Fructose	0,290	0,940	0,320	1,150

Ceci veut dire en d'autres termes que :

$$k'_{1 \text{ (inverti)}} \neq \frac{k'_{1 \text{ (glucose)}} + k'_{1 \text{ (fructose)}}}{2}$$

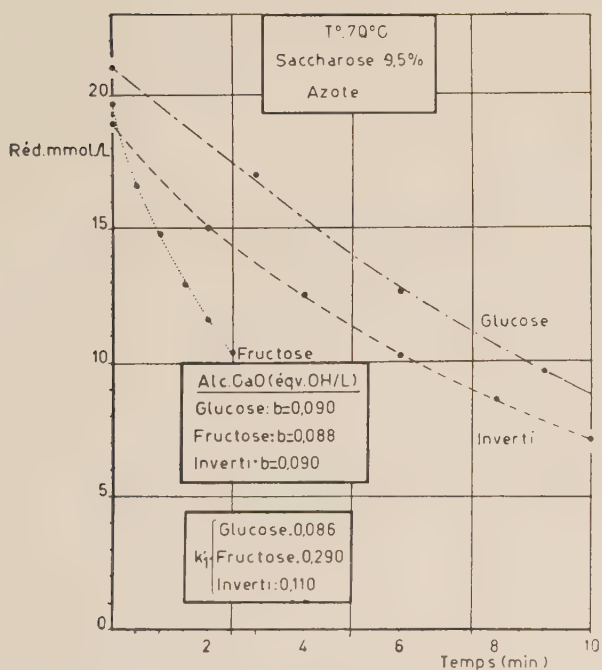


Fig. 26

Dégradation du pouvoir réducteur des hexoses en solution CaO-Saccharose.

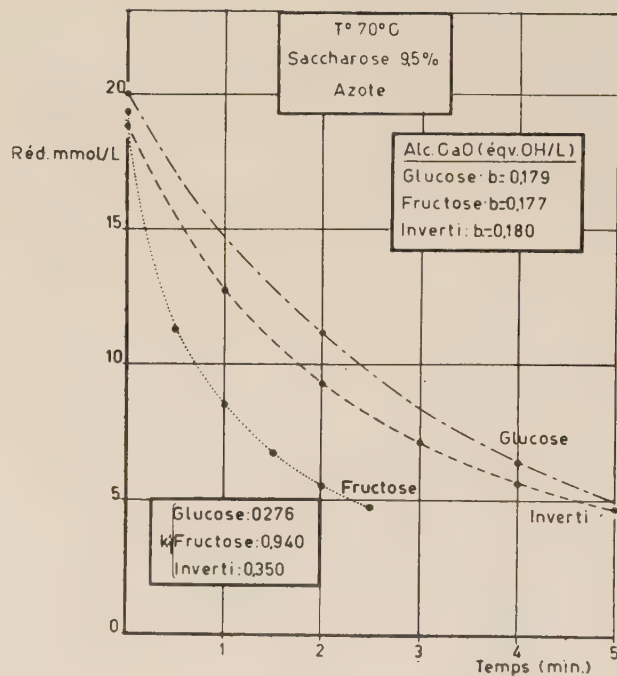


Fig. 27

Dégradation du pouvoir réducteur des hexoses en solution CaO-Saccharose.

Plus exactement, on a :

$$k'_{1 \text{ (inverti)}} < \frac{k'_{1 \text{ (glucose)}} + k'_{1 \text{ (fructose)}}}{2}$$

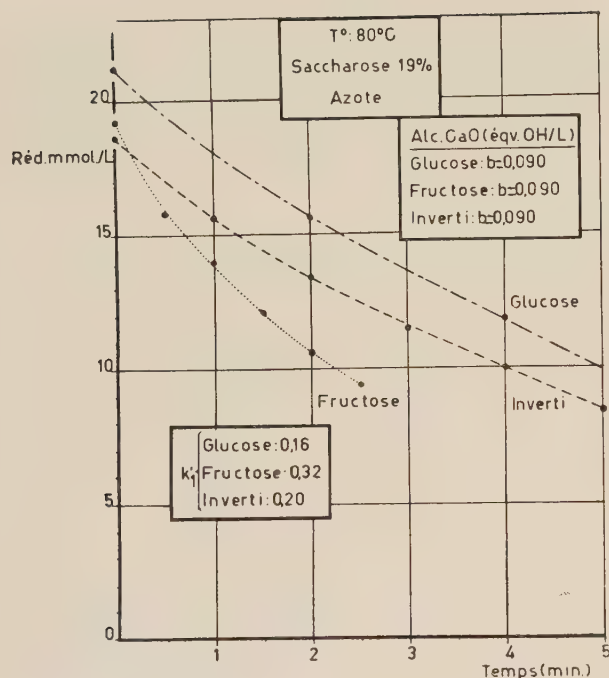


Fig. 28

Dégradation du pouvoir réducteur des hexoses en solution CaO-Saccharose.

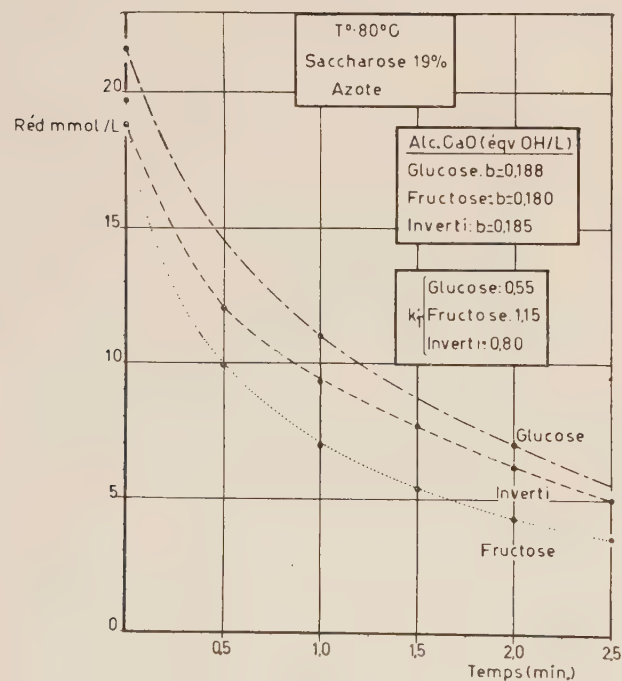


Fig. 29

Dégradation du pouvoir réducteur des hexoses en solution CaO-Saccharose.

Comme, d'autre part, la solution renferme bien, initialement, des quantités identiques de glucose et de fructose, l'inégalité précédente ne peut s'expliquer qu'en faisant de nouveau appel au phénomène d'interconversion.

Rappelons qu'on démontrera plus loin que :
vitesse interconversion (fructose $\rightarrow$ glucose)
 $\geq 2 \times$ vitesse interconversion (glucose $\rightarrow$ fructose).

Associant cela aux conclusions précédemment trouvées suivant lesquelles le fructose pur se dégrade plus rapidement que le glucose pur, on comprend que le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{fructose}}$, qui égale 1 à l'instant $t = 0$, s'accroît directement si bien que *une dégradation de sucre inverti se rapproche plus d'une dégradation de glucose que d'une dégradation de fructose.*

Prenons comme exemple les chiffres extraits du tableau précédent, relatifs à la température de 70° C et l'alcalinité de 0,18 éqv OH/L. Après correction des constantes de vitesses pour se placer dans les conditions de 14,25% de teneur en saccharose, on obtient :

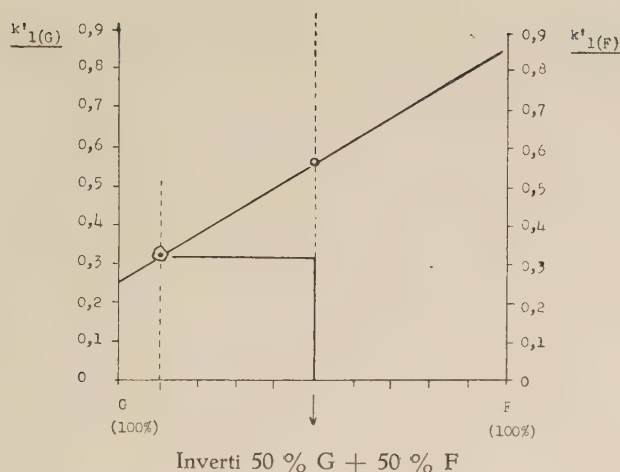
$$\begin{aligned} k'_1 (\text{glucose}) &= 0,254 \text{ min}^{-1} \\ k'_1 (\text{fructose}) &= 0,865 \text{ min}^{-1} \\ k'_1 (\text{inverti}) &= 0,322 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Le cas a été choisi parce qu'il représente assez fidèlement celui d'un jus d'extraction de sucrerie de betteraves (procédé Diffusion Continue donnant une température voisine de 70° C) soumis au préchauffage (*) (0,18 éqv OH/L équivaut à 0,50 g CaO % ml).

Nous voyons sur le graphique suivant, que cette solution d'inverti ne se dégrade pas du tout comme si des quantités égales de glucose et de fructose se trouvaient en présence, *mais bien comme si la solution renfermait 90 % de glucose et 10 % de fructose.*

Il semble bien que nous puissions dire que *les jus de sucrerie alcalinisés ne renferment pas d'inverti (dans le sens du terme qui suppose des proportions égales des deux hexoses), mais bien des sucres réducteurs où prédomine nettement le glucose, avant la dégradation — (par exemple 9 fois plus de glucose que de fructose).*

(*) Rappelons que dans l'Industrie de la Fabrication du sucre, le préchauffage consiste en l'addition d'une certaine quantité de lait de chaux au jus d'extraction de la betterave, afin de faire flocculer les impuretés colloïdales de ce jus, et de les éliminer par filtration ultérieure.



3) Influence de l'alcalinité et de la température sur la vitesse de dégradation de l'invert.

Comme il fallait s'y attendre, à la suite des études effectuées sur le glucose et sur le fructose, les actions de l'alcalinité et de la température sur la dégradation de l'inverti présentent une grande analogie avec celles des hexoses précités.

Le tableau XIV et la figure 30 expriment les variations de la constante de vitesse k'_1 en fonction de l'alcalinité et de la température.

TABLEAU XIV

Inverti	Dégradation en milieu CaO Saccharose = 19 gr % ml.		
	Constantes de vitesses k'_1 aux températures de		
Alcalinité éqv OH/L	50° C	70° C	80° C
0,090	0,005	0,05	0,20
0,136	0,011	0,13	0,45
0,180/185	0,020	0,22	0,80
0,274	0,034	0,42	—

a) Influence de l'alcalinité pour une température constante.

Cas d'application à la technologie sucrière : une solution d'inverti alcalinisée par la chaux à la température de 70° C verra sa vitesse de disparition du pouvoir réducteur triplée si l'alcalinité passe de 0,11 éqv OH/L à 0,22 éqv OH/L.

En terme d'industrie, cela veut dire que si l'on double l'alcalinité du préchauffage en passant de 0,30 g CaO % ml à 0,60 g CaO % ml, la dégradation des réducteurs est trois fois plus rapide. (Toujours en faisant abstraction des substances « non-sucres »).

$$k'_{1 \text{ (0,11 éqv OH/L)}} = 0,09 \text{ min}^{-1} \quad 70^\circ \text{ C}$$

$$k'_{1 \text{ (0,22 éqv OH/L)}} = 0,31 \text{ min}^{-1} \quad 70^\circ \text{ C}$$

Des conclusions analogues découlent de l'examen des autres températures.

b) Influence de la température à alcalinité constante.

Autre cas en vue d'application à la technologie sucrière : une solution d'inverti, alcalinisée à 0,18 éqv OH/L, aurait une vitesse de dégradation triplée si on accroît la température de 70° C à 80° C.

En terme d'industrie, cela signifie qu'un jus préchauffé à 0,50 g CaO % ml et réchauffé à 80° C aurait une vitesse de dégradation trois fois plus élevée que si le réchauffage de ce jus avait lieu à 70° C.

$$k'_{1 \text{ (0,18 éqv OH/L)}} = 0,23 \text{ min}^{-1} \quad 70^\circ \text{ C}$$

$$k'_{1 \text{ (0,18 éqv OH/L)}} = 0,72 \text{ min}^{-1} \quad 80^\circ \text{ C}$$

Remarques.

1) La figure 30 donnant les valeurs des k'_1 pour une teneur en saccharose de 19 %, il convient toujours de les multiplier par 1,2 pour se trouver dans les conditions de la Sucrerie, soit environ 14 % de sucre.

2) Nous insistons une nouvelle fois sur le fait que ces conclusions pratiques doivent être interprétées comme ayant une valeur de première approximation, puisque nous n'avons pas fait intervenir les substances « non-sucres » qui existent dans les jus industriels.

4) Nomogrammes des temps de dégradation.

Ce que l'ingénieur de sucrerie désire savoir à propos de cette dégradation des sucres réducteurs

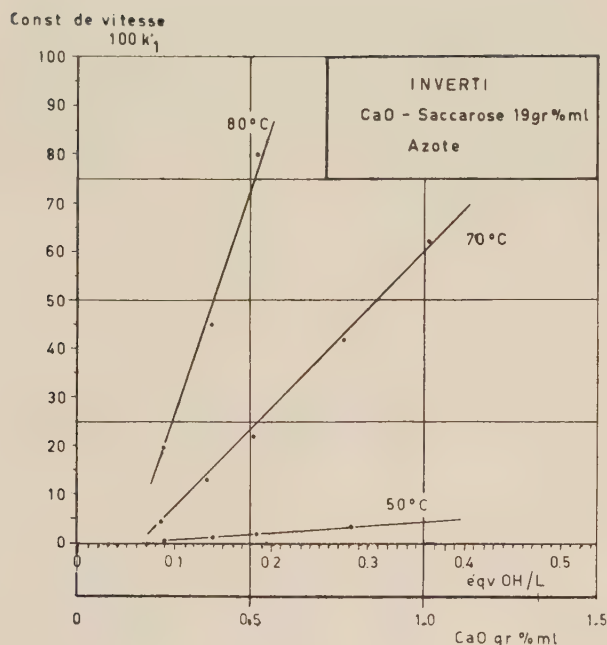


Fig. 30

Influence de la température sur la vitesse de dégradation de l'inverti.

est non pas des valeurs de constantes de vitesses à telle ou telle condition, mais plutôt des temps de destruction. Pratiquement, en effet, dans l'application industrielle de cette recherche, il faut intégrer dans le complexe de l'usine des conditions de traitement qui soient techniquement possibles et même avantageuses, et qui s'accordent avec les autres exigences de la fabrication.

Les abaques suivants, figures 31 et 32, sont particulièrement utiles, car de la connaissance des « temps », on pourra calculer les « capacités » à installer pour répondre aux « débits » demandés par l'usine.

Il faut toutefois bien comprendre le sens de l'application de ces nomogrammes.

Nous ne prétendons absolument pas que grâce à eux, nous solutionnons mathématiquement tous les problèmes qui se posent à l'ingénieur dans le domaine de la dégradation des sucres réducteurs. Nous nous contentons simplement de dire : Voici un travail de recherche réalisé dans des conditions expérimentales telles que nous avons pu éliminer tous les facteurs secondaires variables que l'on rencontre dans les jus de sucrerie, par suite de la présence dans ces derniers de certains sels minéraux et organiques. Comme ces « produits étran-

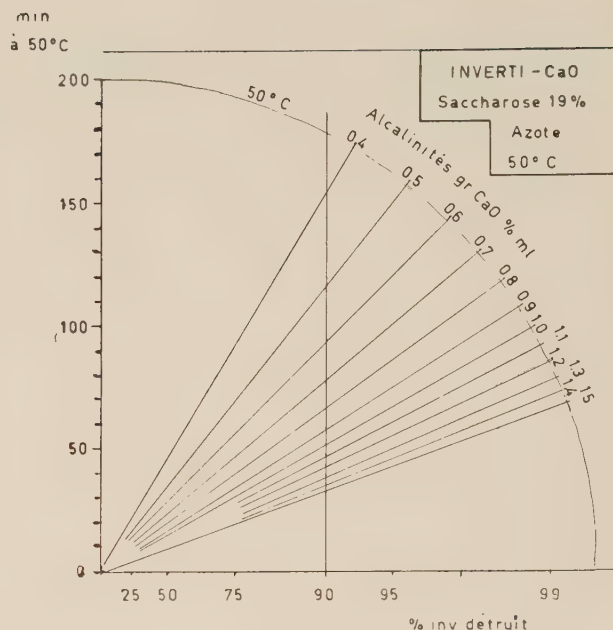


Fig. 31

Temps requis pour détruire un pourcentage déterminé d'inverti initial à la température de 50°C pour diverses alcalinités

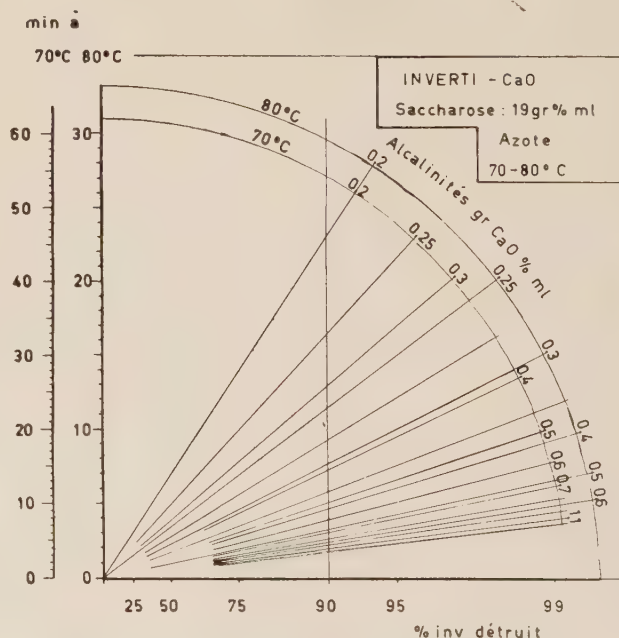


Fig. 32

Temps requis pour détruire un pourcentage déterminé d'inverti initial aux températures de 70 et 80°C pour diverses alcalinités.

gers » se trouvent dans les jus en des proportions très différentes selon les années, et selon les lieux d'exploitation, il ne nous était pas possible d'expérimenter sur un jus dit « standard ». D'autre part, l'intervention de ces sels dans la réaction de dégradation est bien difficile à interpréter. Nous montrerons, dans la seconde partie de cette recherche, que en ce qui concerne le chlorure de potassium par exemple, on ne peut déduire aucune loi d'action : une solution dépourvue de KCl se comportant exactement de la même manière qu'une autre solution, *normale* en KCl, soit 7,46 g % ml (toutes autres conditions étant identiques).

Comme, pratiquement, ces sels sont rencontrés dans les jus, en quantités très faibles (leur pourcentage global maximum étant de l'ordre de 1,5 g % ml), les nomogrammes élaborés fournissent donc probablement des indications suffisamment précises pour une interprétation des faits à l'échelle industrielle.

Exemple.

Une usine est installée de telle manière qu'elle est dotée d'une « capacité » de 200 hl assurant le contact pendant 10 minutes entre jus d'extraction et chaux. Les conditions de dégradation des réducteurs sont :

température : 70° C
alcalinité : 0,25 g CaO % ml.

Les analyses du laboratoire indiquent que la dégradation est incomplète car les jus renferment 0,200 g % cc de réducteurs *avant* traitement et

0,100 g % cc après traitement (traitement = préchauffage).

Ceci est en accord parfait avec l'abaque ; ce dernier nous enseigne en effet, que ces conditions (10 minutes, 70° C et 0,25 g CaO % ml) ne permettent qu'une destruction de 50 % des réducteurs présents.

Trois solutions sont alors possibles pour assurer la dégradation plus complète des sucres réducteurs.

1) *On conserve les conditions existantes de température et d'alcalinité.*

L'abaque montre que pour assurer la dégradation à 90 %, le temps de contact est de 23 minutes.

— *1^{re} solution* : La « capacité » de 200 hl devra être remplacée par une autre de 460 hl.

2) *On conserve le matériel existant* par suite de nécessité de l'installation elle-même. Il faut alors modifier soit la température, soit l'alcalinité du milieu.

— *2^e solution* : On conserve la température = 70° C, et on double l'alcalinité à 0,50 g CaO % cc (voir abaque figure 32).

— *3^e solution* : On conserve l'alcalinité : 0,26 g CaO % cc (très légèrement supérieure en fait à 0,25 originellement) et on accroît la température de 10°, en la portant à 80° C (voir abaque fig. 32).

Ainsi se termine cette première partie de nos recherches, qui s'est attachée plus spécialement à l'aspect technologique de la disparition du pouvoir réducteur, soulignant finalement la possibilité d'application à l'industrie.

II^e PARTIE

Résultats Expérimentaux de la Cinétique de la Disparition du Pouvoir Réducteur, à pH constant (en milieu chaud).

Nous avons déjà souligné que la I^{re} partie de cette recherche avait été entreprise à des fins d'application en technologie sucrière.

Cette première étude nous a entre autres montré la grande différence de comportement du glucose et du fructose lors de la dégradation alcaline de ces sucres. Nous avons aussi constaté que de la confrontation des allures des courbes de dégradation de ces hexoses paraissait bien découler un accord avec la théorie de l'Interconversion de Lobry de Bruyn. Malheureusement, il ne nous a pas été possible de définir mathématiquement les phénomènes, sinon en introduisant des conditions restrictives, comme dans le cas de la dégradation du fructose, où nous avons délibérément limité nos conclusions à un domaine ne s'étendant pas au-delà de 25 % environ de disparition du pouvoir réducteur. Deux points essentiels nous gênaient en effet : la très grande vitesse de réaction d'une part et d'autre part, l'influence du saccharose sur cette vitesse, par suite de l'obligation d'expérimenter en présence de saccharose, afin de permettre la solubilisation de la chaux.

Pour soumettre cette étude à un examen plus précis, il était donc nécessaire, en premier lieu, de réduire la vitesse de dégradation. Dans ce but, nous avons conservé les températures variant de 60° à 80° C afin de sauvegarder l'intérêt pratique de la recherche et nous avons opéré en milieu moins alcalin, plus exactement entre pH 8 et pH 10.

Un avantage supplémentaire procuré par ces nouvelles conditions expérimentales fut la possibilité de réaliser des essais en l'absence de saccharose, car le calcium ne fut plus introduit dans le milieu sous la forme CaO, mais bien en utilisant du CaCl₂, l'alcalinité étant obtenue par des additions de NaOH.

Dans cette seconde partie de l'étude, nous étudierons donc également :

- 1) l'ordre de la réaction de dégradation,
- 2) les influences des paramètres : température
pH
saccharose,

mais de plus, nous essayerons de *suivre mathématiquement le développement simultané de l'interconversion et de la dégradation proprement dite* de chaque hexose au cours de la réaction.

Conditions opératoires.

Elles ont été décrites dans le paragraphe « Détails Expérimentaux » (p. 13).

Rappelons succinctement que :

- concentration initiale en hexose = 20 millimoles/L
- limites de pH (mesurés à la t° de l'essai) = pH 8 à pH 10
- limites de température = 60° à 80° C
- concentration en saccharose = 0 g % ml
15 g % ml
30 g % ml

Note : le pH est maintenu constant durant toute la réaction par addition de NaOH N/10 ou NaOH . N selon le cas.

Chapitre A

ETUDE SUR LA MESURE DU pH

Au cours de nos premiers essais de dégradation dans cette seconde partie de l'étude, nous avons constaté que, malgré les multiples précautions que

l'on apportait aux mesures du pH, des irrégularités importantes existaient encore dans les quantités de NaOH requises pour amener une solution de glucose à un pH déterminé.

Voulant à tout prix accroître le degré de précision dans ces mesures de pH, ainsi que la reproductibilité des alcalinités des milieux réactionnels, nous avons entrepris cette étude séparée sur la mesure du pH.

Deux domaines ont été examinés :

- 1) l'élaboration de tampons secondaires,
- 2) l'établissement de courbes potentiométriques.

1) Tampons secondaires.

Nous avons déjà expliqué dans ce rapport (p. 15) la raison qui nous avait fait adopter le « tampon Borax » au lieu du « tampon glycolle » ; nous avons également mentionné l'élaboration de « tampons secondaires » qui devaient nous permettre de vérifier le premier étalonnage du pH-mètre par un second à un pH voisin de celui de la dégradation.

Le tampon « standard » préparé à partir de borax de l'Union Chimique Belge et contrôlé à l'aide d'un tampon Borax du National Bureau of Standards, nous donnait les références suivantes :

- à 60° C, pH = 8,96 ;
- à 70° C, pH = 8,92 ;
- à 80° C, pH = 8,88.

Nous avons alors composé les deux « tampons secondaires », à la base de :

- une solution (a) de H_3BO_3 (M/5) et KCl (M/5) et
- une solution (b) de NaOH (M/5).

Tampon secondaire n° 1

= 25 ml de solution (a) + 30 ml de solution (b) complétés à 100 ml avec de l'eau bouillie.

Tampon secondaire n° 2

= 25 ml de solution (a) + 22 ml de solution (b) complétés à 100 ml avec de l'eau bouillie.

Références fournies par les tampons secondaires :

	tampon 1	tampon 2
à 60° C =	10,81	9,71
à 70° C =	10,52	9,61
à 80° C =	10,26	9,49

Ces valeurs, associées aux autres fournies par le tampon « standard », nous donnaient ainsi une

gamme de contrôle suffisante pour nos essais, puisque dans tous les cas, il nous était possible de vérifier les lectures des pH-mètres dans le voisinage immédiat du pH des dégradations en cours.

2) Courbes potentiométriques.

Rappelons tout d'abord que ces courbes ont été établies expérimentalement, sur des solutions se trouvant aux mêmes conditions que celles des essais de dégradation. Le but des titrages potentiométriques était d'examiner de plus près la précision de mesure du pH. Pratiquement, ils devaient permettre de définir, à l'avance, le volume de NaOH à ajouter à un milieu donné, afin de porter ce dernier au pH désiré pour la réaction.

Ayant effectué environ 80 déterminations de courbes potentiométriques, nous ne pouvons évidemment mentionner tous les chiffres obtenus, dans ce rapport. A titre d'illustration cependant, nous faisons suivre une série de tableaux (XV à XVII) ainsi que la figure 33 qui reprend les allures de ces différentes courbes résultant de titrages à 80° C.

La droite n° 1 correspond à deux titrages réalisés sur de l'eau distillée. — Les deux séries de points situées sur cette droite ont été obtenues successivement au moyen de l'électrode de verre Beckman 4990-83 (pour usage général) et de l'électrode de verre Beckman 4990-73 (pour haute al-

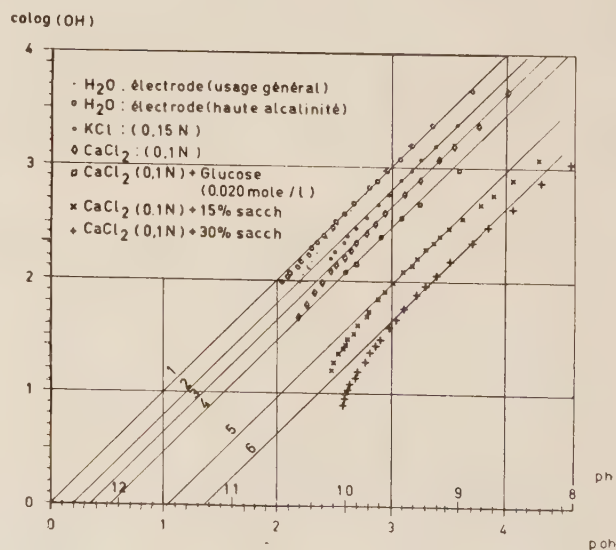


Fig. 33

Courbes potentiométriques (t° : 80° C).

calinité). On remarque très nettement que la première de ces électrodes ne peut pas être utilisée pour des titrages d'une solution dont le pH dépasse 10. Soulignons également d'autre part que

cette droite n° 1 prolongée, rencontre l'axe des abscisses au point : pH 12,60 qui est précisément le pK de l'eau à la température de 80° C (d'après Harned et Owen).

TABLEAU XV

*Titrages potentiométriques sur eau distillée (sans CO₂)
à la t° de 80° C.*

NaOH (N) ajouté à 475 ml d'eau en ml	Electrode de verre 4990 - 83		Electrode de verre 4990 - 73 (haute alcalinité)	
	Co log [OH] calculé	pH lu	Co log OH calculé	pH lu
0.1	3.6778	9.04	3.6778	8.89
0.2	3.3757	9.30	3.3757	9.24
0.3	3.2000	9.45	3.2000	9.42
0.4	3.0752	9.58	3.0752	9.52
0.5	2.9780	9.67	2.9780	9.64
0.6	2.8989	9.72	2.8989	9.72
0.7	2.8321	9.79	2.8321	9.79
0.8	2.7744	9.82	2.7744	9.82
0.9	2.7233	9.88	—	—
1.0	2.6776	9.91	2.6776	9.93
1.1	2.6364	9.95	—	—
1.2	2.5986	9.99	2.5986	10.01
1.3	2.5640	10.01	—	—
1.4	—	—	2.5318	10.09
1.5	2.5020	10.06	—	—
1.6	—	—	2.4740	10.11
1.7	2.4478	10.11	—	—
1.8	—	—	—	—
1.9	—	—	2.3997	10.19
2.0	2.3775	10.16	—	—
2.1	—	—	—	—
2.2	—	—	2.3363	10.25
2.3	2.3170	10.20	—	—
2.4	—	—	—	—
2.5	—	—	2.2810	10.30
2.6	—	—	—	—
2.7	2.2478	10.25	—	—
2.8	—	—	2.2321	10.32
3.2	2.1744	10.30	2.1744	10.39
3.6	—	—	2.1237	10.42
3.7	2.1119	10.32	—	—
4.0	—	—	2.0783	10.48
4.2	2.0572	10.38	—	—
4.5	—	—	2.0276	10.51
5.0	1.9822	10.40	1.9822	10.56

TABLEAU XVI

Titrages potentiométriques de divers milieux, à la température de 80° C.

<i>NaOH (N)</i> ajouté à 475 ml de solution en ml	<i>Colog [OH]</i> calculé	<i>pH lu au pH-mètre</i>		
		<i>Solution</i> <i>KCl (0,15 N)</i>	<i>Solution</i> <i>CaCl₂ (0,1 N)</i>	<i>Solution</i> <i>CaCl₂ (0,1 N)</i> + 0,020 milli- moles/L de <i>glucose</i>
0.1	3.6778	8.78	8.58	—
0.2	3.3757	9.02	8.83	—
0.3	3.2000	9.21	9.04	—
0.4	3.0752	9.34	9.18	—
0.5	2.9780	9.42	—	9.00
0.6	2.8989	9.51	9.34	—
0.8	2.7744	9.62	9.48	—
1.0	2.6776	9.71	—	9.34
1.2	2.5986	—	9.65	—
1.3	2.5640	9.81	—	9.51
1.5	2.5020	—	9.73	—
1.6	2.4740	9.90	—	—
1.8	2.4231	—	9.81	—
1.9	2.3997	9.98	—	—
2.0	2.3775	—	—	9.69
2.2	2.3363	10.01	9.90	—
2.6	2.2641	10.09	9.95	—
3.0	2.2023	10.13	10.00	—
3.5	2.1358	—	10.08	9.91*
4.0	2.0783	—	10.11	10.00
5.0	1.9822	—	10.20	—
6.0	1.9040	—	10.27	—
8.0	1.7809	—	10.34	—
10.0	1.6858	—	10.41	—

* Extrapolation au temps 0 de la suite des mesures suivantes :

après 30 sec. : pH = 9.91

» 60 sec. : pH = 9.90

» 90 sec. : pH = 9.895

» 120 sec. : pH = 9.89

» 180 sec. : pH = 9.88

TABLEAU XVII

Titrages potentiométriques de solution 0,1 N en CaCl_2 au moyen de NaOH (N) — Influence du saccharose.

Solution de CaCl_2 (0,1 N) + 15 % saccharose		Solution de CaCl_2 (0,1 N) + 30 % saccharose	
Colog [OH] calculé	pH lu	Colog [OH] calculé	pH lu
3.3757	7.81	3.3526	7.51
3.0752	8.30	3.0516	8.02
2.8989	8.52	2.8755	8.28
2.7744	8.70	2.6542	8.52
2.6776	8.81	2.4757	8.74
2.5640	8.97	2.3541	8.88
2.4740	9.09	2.1790	9.08
2.3997	9.17	2.0550	9.20
2.3363	9.22	1.9590	9.29
2.2810	9.29	1.8808	9.37
2.2023	9.37	1.7578	9.48
2.1358	9.42	1.6628	9.55
2.0783	9.49	1.5855	9.61
1.9822	9.58	1.4914	9.69
1.9040	9.65	1.4267	9.73
1.8379	9.71	1.3711	9.78
1.7809	9.74	1.2787	9.82
1.7306	9.79	1.2041	9.89
1.6858	9.81	1.1417	9.91
1.6083	9.89	1.0881	9.96
1.5432	9.92	1.0414	9.98
1.4870	9.98	1.0000	10.00
1.4376	10.00	0.9629	10.01
1.3936	10.02	0.8989	10.02
1.3539	10.06		
1.2849	10.10		
1.2128	10.12		

En accord avec les prévisions, on remarque que toutes les autres droites (n° s 2 à 6) de la figure 33 se situent en-dessous de la droite (n° 1). Cela veut dire que si on ajoute à l'eau distillée — séparément ou simultanément — des produits tels que KCl , CaCl_2 , glucose ou saccharose (nous nous sommes limités à ces derniers parce qu'ils suffisaient à nos essais), la quantité nécessaire de NaOH pour l'obtention d'un pH déterminé est supérieure à celle requise dans le cas d'eau distillée pure pour atteindre ce même pH.

Diverses causes sont susceptibles d'engendrer de tels faits :

a) action de la force ionique.

L'accroissement de cette dernière provoque une diminution du coefficient d'activité de l'ion OH^- .

Pour tâcher de déceler cette influence, nous avons considéré deux solutions de même force ionique :

- une solution de CaCl_2 (0,1 N) (courbe 3)
- une solution de KCl (0,15 N) (courbe 2).

On a bien :

$$\mu_{(\text{KCl } 0,15 \text{ N})} = \frac{1}{2} [(0,15 \times 1^2) + (0,15 \times 1^2)] = 0,15$$

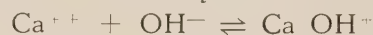
et

$$\mu_{(\text{CaCl}_2 \text{ } 0,1 \text{ N})} = \frac{1}{2} [(0,05 \times 2^2) + (0,1 \times 1^2)] = 0,15$$

L'examen des droites n° 2 (solution KCl 0,15 N) n° 3 (solution CaCl_2 0,1 N)

montre bien que le décalage par rapport à la titration potentiométrique de l'eau distillée pure, ne peut pas être uniquement attribué à la force ionique, puisque les droites n° 2 et 3 ne coïncident pas. Le décalage est plus grand avec la solution 0,10 N en CaCl_2 qu'avec la solution 0,15 N en KCl .

b) Formation d'ions complexes.



(3) montre qu'il y a consommation partielle des ions OH^- . Ceci explique sans doute le décalage existant entre les droites n° 2 et n° 3 de la fig. 33.

c) Neutralisation d'acides faibles.

a) La droite n° 4 se rapporte à la titration potentiométrique d'une solution 0,1 N en CaCl_2 , c'est-à-dire identique à celle figurée par la droite n° 3, à la seule différence qu'on y a ajouté du glucose (0,020 moles/L). Nous voyons que par suite de cette addition de glucose, la droite figurative de la titration subit un nouvel abaissement. Cette consommation supplémentaire de NaOH ne peut être attribuée à un début de dégradation de l'hexose, car chaque point de la courbe potentiométrique a été obtenu isolément, résultant lui-même d'ailleurs de l'extrapolation au temps zéro d'une série de cinq lectures très voisines effectuées de 30 en 30 secondes (voir exemple sur le tableau n° XVI).

Il paraît donc probable que l'affaissement de la droite (4) par rapport à la droite (3) soit dû aux propriétés acides de l'hexose.

Nous avons d'ailleurs calculé la constante de dissociation du glucose, à 80°C , à l'aide de nos chiffres expérimentaux. Dans le tableau XVI, nous extrayons les résultats suivants :

- a) une solution de CaCl_2 (0,1 N), dépourvue de glucose, donne après addition de 3,5 ml NaOH (N) une valeur

$$\text{pH} = 10,08 \text{ (à } 80^\circ \text{ C)}$$

- b) une solution de CaCl_2 (0,1 N), contenant en outre du glucose à la concentration 0,020 moles/L, donne après la même addition de 3,5 ml NaOH (N) une valeur

$$\text{pH} = 9,91 \text{ (à } 80^\circ \text{ C)}$$

On peut écrire :

$$K_{\text{Glucose}} = \frac{[\text{H}] \times [\text{G}']}{[\text{G}] - [\text{G}']} \quad (\alpha)$$

de plus, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 12,60$ à 80° C — (Harned et Owen).

Par conséquent, dans la solution (a), il vient :

$$p\text{OH} = 12,60 - 10,08 = 2,52$$

donc

$$[\text{OH}']_a = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ moles/L}$$

De même dans la solution (b), il vient :

$$p\text{OH} = 12,60 - 9,91 = 2,69$$

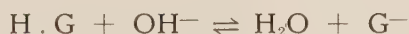
donc

$$[\text{OH}']_b = 2,042 \cdot 10^{-3} \text{ moles/L}$$

de plus

$$[\text{H}] = 1,23 \cdot 10^{-10} \text{ moles/L}$$

D'autre part, on a la relation :



autrement dit :

$$[\text{G}^-] = [\text{OH}']_a - [\text{OH}']_b = 9,78 \cdot 10^{-4}$$

La relation (α) devient :

$$K_{\text{Glucose (80° C)}} = \frac{1,23 \times 10^{-10} \times 9,78 \times 10^{-4}}{0,020 - 0,000978} = 6,32 \cdot 10^{-12} \text{ (à } 80^\circ \text{ C)}$$

c'est-à-dire la valeur de la constante de dissociation du glucose, à 80° C . Rappelons à ce propos que Osaka a trouvé $5,9 \cdot 10^{-13}$ comme valeur de cette constante de dissociation, mais à 20° C .

β) Considérant maintenant les « titrations potentiométriques » des solutions de CaCl_2 (0,1 N) additionnées de saccharose (courbes sur droite n° 5 et sur droite n° 6, on constate que le décalage par rapport à la droite figurative de la titration de la solution de CaCl_2 (0,1 N) est encore plus marqué que le précédent (étudié au § α).

Les valeurs qui suivent sont extraites des ta-

bleaux XVI et XVII et montrent l'importance considérable de l'influence du saccharose sur la titration.

TABLEAU XVIII

Volume en ml de NaOH (N) ajouté à 475 ml de solution nécessaire à l'obtention d'un pH déterminé, pour des solutions de CaCl_2 (0,1 N), avec et sans saccharose.

pH obtenus	Solution 0,1 N CaCl_2	Solution 0,1 N CaCl_2 + 15 gr % ml saccharose (c.-à-d.: 0,44 M)	Solution 0,1 N CaCl_2 + 30 gr % ml saccharose (c.-à-d.: 0,88 M)
10.00	3.0	18.0	52.7
9.48	0.8	4.0	8.5
9.08	0.3	1.6	3.2
8.55	0.1	0.6	1.1

Nous voyons donc qu'une solution 0,1 N de CaCl_2 renfermant en outre du saccharose à la concentration de 15 g % ml (c'est-à-dire : 0,44 M en saccharose), demande 5 à 6 fois plus de NaOH (N) pour être amenée au même pH que celui d'une solution pure de CaCl_2 (0,1 N). Si la concentration en saccharose est doublée, il faudra 10 fois et même 17 fois plus de NaOH (N) pour atteindre ce pH.

Nous rappelons que nous avons déjà fait appel à cette « neutralisation » par le saccharose pour interpréter l'influence de ce dernier sur la vitesse de dégradation des hexoses (voir première partie, p. 22).

Nous aurions voulu utiliser ces décalages entre les courbes potentiométriques pour calculer les constantes de dissociation du saccharose, mais nous nous heurtons au problème de la signification d'une valeur pH à de telles concentrations en saccharose : peut-on encore parler de milieu aqueux dans notre cas ?

Remarque.

Les courbes n° 5 et 6 de la figure 33 ont une tendance à s'infléchir dans la zone des pH située en-dessous de 9. Il est très possible que cela soit dû à la présence de traces de CO_2 dans ces solutions, malgré notre prudence pour éliminer ce facteur.

À la suite de cette étude sur la mesure du pH, qui nous a permis de nous rendre compte des pré-

cautions nécessaires à l'obtention de chiffres précis, nous estimons, malgré tout, que nous n'avons pas pu reproduire — au cours des essais ultérieurs de dégradation — une valeur déterminée de pH, avec

une précision meilleure que $\pm 0,10$ unité pH (soit une zone de précision de 0,20 unité pH). Ceci montre bien la grande difficulté de mesurer avec exactitude le pH à température élevée.

Chapitre B

CINETIQUE DE LA DEGRADATION DES HEXOSES (A pH CONSTANT)

Nous avons conservé un mode d'expression de nos résultats, analogue à celui introduit dans la première partie, c'est-à-dire que nous écrivons :

$$V = \frac{-dC}{dt} = k''_1 \cdot [C]^n$$

V = vitesse de disparition du pouvoir réducteur
 k''_1 = constante de vitesse, valable pour une température et une concentration en (OH) données

C = concentration en hexose (en moles/L)

n = ordre de la réaction.

Si la réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en hexose, c'est-à-dire si $n = 1$, on peut écrire :

$$\frac{-dC}{dt} = k''_1 \cdot C$$

ou bien encore, en désignant successivement par $[G]_0$, $[G]$, $[F]_0$ et $[F]$, la concentration initiale en glucose, la concentration instantanée en glucose, la concentration initiale en fructose, et la concentration instantanée en fructose :

$$\log \frac{[G]}{[G]_0} = \frac{-k''_1 \cdot t}{2,303}$$

ou

$$\log \frac{[F]}{[F]_0} = \frac{-k''_1 \cdot t}{2,303}$$

selon que l'hexose de départ est le glucose ou bien le fructose.

§ 1. Détermination de l'Ordre de la Réaction.

Les cent et vingt essais de dégradation, réalisés à pH constant ont tous été traduits en graphiques

donnant $-\log [G]$ ou $-\log [F]$ en fonction du temps (voir exemple sur figure 34). Dans chacun des cas, on a obtenu une courbe qui peut être divisée en trois zones :

a) *Zone I : qui s'étend de 0 % à 15 % environ de disparition du pouvoir réducteur dans le cas du glucose et de 0 à 35 ou 40 % pour le fructose.* Dans ce domaine, $-\log [G]$ ou $-\log [F]$ ne sont pas des fonctions linéaires du temps :

1) Pour le *glucose*, la fonction est marquée par une augmentation progressive de la tangente à la courbe, ce qui indique *une accélération continue de la réaction*.

2) Pour le *fructose*, on observe le phénomène inverse, c'est-à-dire que la fonction est orientée en sens contraire il y a diminution progressive de la tangente, ce qui signifie *une décélération continue de la réaction*. Apparemment, il semble donc bien, que dans la zone I, la réaction n'est d'ordre un.

b) *Zone II : prolonge la zone I jusqu'à la disparition de 80 % environ du pouvoir réducteur.*

Dans ce nouveau domaine, $-\log [G]$ et $-\log [F]$ sont toutes deux « fonction linéaire » du temps. (La tangente à la courbe en un point quelconque, se confond avec la droite elle-même.) De plus, on voit que les droites représentatives des fonctions, respectivement pour la dégradation du glucose et celle du fructose sont parallèles. — (A ce propos, nous devons souligner que ce parallélisme n'a été obtenu que lorsque la reproductibilité des pH était parfaite pour les dégradations respectives à partir du glucose, et du fructose ; ainsi on pourra observer sur les tableaux des données expérimentales des deux essais suivants, que le pH 9 a été atteint au temps initial 0 avec un même volume de NaOH. Ce fait n'est malheureusement pas général, comme nous l'avons exposé dans le paragraphe traitant des difficultés inhérentes à la mesure du pH à haute température (p. 43).

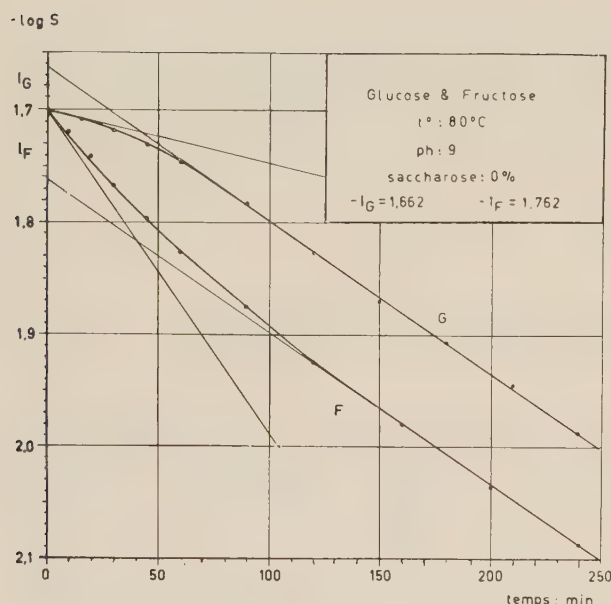


Fig. 34

Dégradation et Interconversion du Glucose et du Fructose.

On peut donc conclure que *dans ce domaine* :

- la réaction est d'ordre un par rapport à la concentration en hexose ;
- les vitesses de réaction — que l'on soit parti de glucose initial, ou de fructose initial — sont égales (dans les cas où le parallélisme des droi-

tes est observé), pour des conditions de températures et de pH identiques.

c) *Zone III* : commence au-delà de 80 % de disparition du pouvoir réducteur.

Dans ce dernier domaine, la fonction cesse de nouveau d'être linéaire. Au contraire, la partie droite de la zone II s'infléchit vers le haut (pour le fructose comme pour le glucose) accusant ainsi un ralentissement dans la disparition du pouvoir réducteur. On pourrait peut-être l'interpréter comme une accumulation de produits réducteurs non dégradables, ou dégradables beaucoup plus lentement. *La réaction n'est plus d'ordre un par rapport à la concentration en hexose.*

Sur la figure 34, nous avons représenté les essais réalisés à pH 9, température de 80° C et en absence de saccharose ; l'hexose au départ étant respectivement le glucose et le fructose. La zone III n'est pas décelable parce que la réaction est limitée à environ 60 % de destruction du pouvoir réducteur. Cette zone est d'importance secondaire pour ce qui est des recherches présentes et nous nous sommes ainsi contentés d'en mentionner simplement l'existence.

La figure 34 confirme l'allure de courbe obtenue sur la figure 4 que nous avons rencontrée dans la partie de la recherche réservée aux hautes alcalinités. Toutefois, la variation de l'allure des courbes est beaucoup mieux marquée dans ces deux nouveaux exemples réalisés dans des conditions de dégradation moins brutales.

Essai n° 613
 Conditions expérim. : pH 9
 t° 80° C
 sol. init. : 0,1 N CaCl₂
 0 % saccharose
 20 millimoles/L Glucose
 Addition continue de NaOH (N)

Résultats

Ech.	Temps min.	NaOH aj.	Fact. Dilution	Spengler corrigé	k''_1	$-\log S$
1	0	0,5		20,00	$\times 10^3$	1,6990
2	15	0,56	1,0036	19,55	1,53	1,7088
3	30	0,86	1,0083	19,17	1,37	1,7174
4	45	1,11	1,0085	18,65	1,53	1,7293
5	60	1,48	1,0098	17,95	1,80	1,7459
6	90	2,32	1,0120	16,46	2,18	1,7836
7	120	3,12	1,0147	14,91	2,43	1,8265
8	150	3,94	1,0189	13,47	2,64	1,8706
9	180	4,73	1,0219	12,38	2,66	1,9073
10	210	5,00	1,0205	11,39	2,68	1,9435
11	240	5,53	1,0226	10,29	2,77	1,9876

Essai n° 627
 Conditions expérim. : pH 9
 t° 80° C
 sol. init. : 0,1 N CaCl₂
 0 % saccharose
 20 millim./L. Fructose
 Addition continue de NaOH (N)

Résultats

Ech.	Temps min.	NaOH aj.	Fact. Dilution	Spengler corrigé	k'' ₁	— log S
1	0	0,5		20,00	x 10 ³	1,6990
2	10	0,8	1,0093	19,14	4,4	1,7181
3	20	1,32	1,0105	18,22	4,7	1,7395
4	30	1,82	1,0113	17,10	5,2	1,7670
5	45	2,54	1,0135	16,00	4,9	1,7959
6	60	3,16	1,0148	14,88	4,9	1,8274
7	90	4,02	1,0184	13,30	4,5	1,8761
8	120	4,85	1,0229	11,90	4,3	1,9245
9	160	5,72	1,0279	10,47	4,0	1,9801
10	200	6,47	1,0294	9,19	3,9	2,0367
11	240	6,92	1,0312	8,17	3,7	2,0878

Interprétation de l'allure des courbes de dégradation.

Cette variation dans l'allure des courbes, en fonction du temps, ainsi que les différences existant entre celle du glucose et celle du fructose, peuvent être expliquées en faisant appel à la théorie de l'interconversion de Lobry de Bruyn - van Ekenstein. Dans l'introduction à cette étude, citant ces deux auteurs, nous avons donné l'équilibre s'établissant entre les trois hexoses (glucose, fructose et mannose), lorsque l'un de ceux-ci est porté en milieu alcalin (page 6). L'interconversion mutuelle peut se schématiser de la façon suivante :

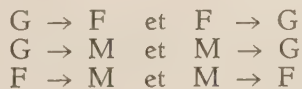


Au cours de nos essais de dégradation à pH constant, nous devons donc bien admettre que nous avons à considérer deux sortes de réactions :

- 1) réactions d'interconversion ;
- 2) réactions de dégradation proprement dite.

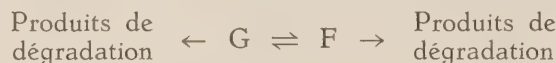
Cela signifie que, partant de l'un quelconque des hexoses, on se trouve bientôt en face d'un ensemble de neuf réactions :

— 6 réactions d'interconversion :



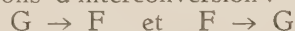
— 3 réactions de dégradation proprement dite :
 respectivement de G, F et M.

Présenté de cette manière, le problème paraît très difficile à résoudre mathématiquement. Toutefois, nous allons le simplifier beaucoup, pour des raisons déjà mentionnées dans ce rapport (p. 35-36) rappelons que, d'une part Lobry de Bruyn et van Ekenstein ont trouvé du mannose en petite quantité par rapport au glucose et au fructose ; d'autre part, nous n'avons pu mettre en évidence la production de mannose dans nos conditions expérimentales. Le système précédent devient alors :



Ce qui réduit le groupe de réactions à quatre unités :

— 2 réactions d'interconversion :



— 2 réactions de dégradation proprement dite :
 G et F.

En utilisant ces réactions partielles, des allures des courbes de dégradation s'expliquent aisément :

a) *En partant de glucose initial*, celui-ci commence à se dégrader avec une certaine vitesse V_G. Mais simultanément, le glucose se transforme partiellement en fructose, lequel se dégrade à son tour avec une vitesse V_F. Nous avons vu que V_F > V_G. Ainsi, durant un certain temps, la vitesse globale de la réaction s'accroît progressivement en fonction du temps. A un moment donné cependant,

un équilibre s'établit dans les réactions d'interconversion. Le système devient « stationnaire » en ce sens que le rapport glucose/fructose demeure très sensiblement constant. C'est l'interprétation de la zone II où la vitesse de disparition du pouvoir réducteur reste approximativement constante elle aussi.

b) *En partant de fructose initial*, celui-ci se dégrade avec une vitesse V_F ; simultanément, une portion de fructose s'interconvertit et le glucose ainsi formé se dégrade à son tour avec la vitesse V_G . Comme $V_F > V_G$, on conçoit facilement que le début de la réaction voit la vitesse globale de cette dernière diminuer progressivement en fonction du temps (partie courbe de la fonction — log [F], dans la zone I). Un équilibre s'établit finalement dans l'interconversion; on aborde la zone « stationnaire » dans laquelle la vitesse de disparition du pouvoir réducteur devient pratiquement constante.

Il est assez logique que le rapport glucose/fructose constant, atteint au cours de la dégradation en partant de fructose soit égal à ce même rapport mais obtenu en partant de glucose initial. Cela explique que les parties droites des courbes de dégradation (— log hexose en fonction du temps) soient parallèles, c'est-à-dire *qu'à ce moment, la disparition du pouvoir réducteur se produit à la même vitesse, que l'on soit parti de glucose initial, ou de fructose initial.*

Remarque.

On comprend aisément, par ce qui vient d'être dit ci-dessus, que lorsque la réaction de dégradation globale est envisagée, il ne peut jamais être fait usage de l'expression « dégradation du glucose », ou bien « dégradation du fructose », puisque les deux hexoses se trouvent simultanément présents dans le milieu en dégradation.

Ces expressions ne valent que lorsque les dégradations proprement dites de chaque hexose sont envisagées; dans le cas contraire, seule peut être employée l'expression « disparition du pouvoir réducteur ».

Notons en passant que les chercheurs O. SPENGLER et F. TÖDT n'échappent pas non plus à cette confusion, puisqu'ils écrivent: « Ainsi, pour des pH compris entre 10 et 13, la vitesse de dégradation est pratiquement la même pour le glucose et

le fructose » (49). Comme nous venons de le voir, ces auteurs ont pu observer le fait ci-dessus parce qu'il ne s'agit pas de dégradations de glucose, ou de fructose, mais bien d'un mélange pratiquement constant de ces deux hexoses.

§ 2. Examen détaillé des réactions partielles d'interconversion et de dégradation proprement dite au cours de la cinétique de la disparition du pouvoir réducteur.

Nous nous proposons de trouver une expression mathématique des réactions étudiées et de définir l'importance relative des « réactions partielles » d'interconversion et de dégradation de chaque hexose.

Nous appliquerons à cet effet — le raisonnement mathématique que BAMFORD et COLLINS (12) (13) ont introduit dans leur recherche sur le comportement de ces hexoses en présence de KOH (solutions très concentrées de 1 N à 5 N, à basse température: 25° C et 45° C).

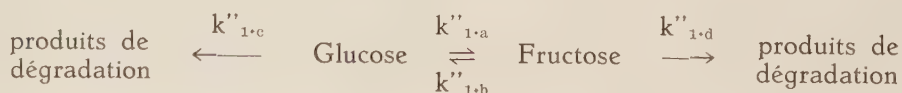
Nous nous permettons de signaler que ces auteurs ont opéré dans des conditions totalement différentes des nôtres:

— Outre les domaines d'alcalinisation et de température qui étaient tout autres, leur milieu ne renfermait pas d'ions Ca^{++} et la concentration initiale en hexose était 25 fois plus élevée que la nôtre.

— De plus, ces auteurs ont limité leurs essais à une destruction de 25 % environ, alors que la nôtre s'est poursuivie jusqu'à 70 % et au-delà. — Le développement mathématique de BAMFORD et COLLINS étant assez compliqué, nous allons le reprendre dans les grandes lignes, avant de l'appliquer à nos propres conditions expérimentales. — Tous les calculs qui vont suivre sont basés sur l'hypothèse que les *différentes réactions* participant à la dégradation du pouvoir réducteur *sont du premier ordre*. Puisque nous avons choisi pour expression générale de la dégradation la formule:

$$\frac{-d[C]}{dt} = k''_1[C]$$

nous schématiserons la dégradation globale de la façon suivante:



Cela nous permet d'écrire :

a) dégradation du glucose :

$$\frac{-d[G]}{dt} = k''_{1,c}[G]$$

b) dégradation du fructose :

$$\frac{-d[F]}{dt} = k''_{1,d}[F]$$

c) interconversion du glucose :

$$\frac{-d[G]}{dt} = k''_{1,a}[G]$$

d) interconversion du fructose :

$$\frac{-d[F]}{dt} = k''_{1,b}[F]$$

Note : Afin de faciliter l'écriture, nous remplacerons dorénavant $k''_{1,a}$, $k''_{1,b}$, $k''_{1,c}$, $k''_{1,d}$ respectivement par a , b , c et d .

Ainsi, par exemple :

$$\frac{-d[G]}{dt} = a \cdot [G]$$

Si nous envisageons la disparition totale du glucose, c'est-à-dire celui qui s'est dégradé directement, et celui qui s'est transformé en fructose, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \frac{-d[G]}{dt} &= c[G] + a[G] - b[F] \\ &= (a + c)[G] - b[F] \end{aligned} \quad (1)$$

Il vient de même, pour le fructose :

$$\frac{-d[F]}{dt} = (b + d)[F] - a[G] \quad (2)$$

$$(1) [F] = \frac{(a + c)[G] + \frac{d[G]}{dt}}{b} \quad (3)$$

Eliminant $[F]$ entre (2) et (3), il vient finalement :

$$\begin{aligned} \frac{d^2[G]}{dt^2} + (a + b + c + d) \frac{d[G]}{dt} \\ + [ad + c(b + d)][G] = 0. \end{aligned}$$

La solution de cette équation est :

$$[G] = A \cdot e^{m_1 t} + B \cdot e^{m_2 t} \quad (4)$$

avec m_1 et m_2 comme racines de l'équation

$$\begin{aligned} m^2 + (a + b + c + d) m \\ + [ad + c(b + d)] = 0 \end{aligned}$$

et A et B des constantes qui sont déterminées par les conditions initiales des essais.

Des équations (3) et (4), on déduit aisément la valeur de F qui devient après simplification :

$$[F] = \frac{A(a + c + m_1) e^{m_1 t} + B(a + c + m_2) e^{m_2 t}}{b} \quad (5)$$

Combinant (4) et (5) avec la relation :

$$m_1 + m_2 = -(a + b + c + d),$$

on obtient l'équation générale donnant en fonction du temps de dégradation, le pouvoir réducteur de la solution :

$$\begin{aligned} [G] + [F] = \\ \frac{[A(d + m_2) e^{m_1 t} + B(d + m_1) e^{m_2 t}]}{b} \end{aligned} \quad (6)$$

Ce développement mathématique n'est applicable que si l'on peut trouver, pour des conditions expérimentales bien définies de t^0 , de pH et de teneur en saccharose, deux réactions (une en partant de glucose initial, et l'autre de fructose) qui conduisent à un même « état stationnaire », c'est-à-dire dont les pentes des parties linéaires sont parallèles. Nous avons fait observer précédemment que des paires semblables de dégradation étaient rarement rencontrés au cours de nos essais, fait que nous avons attribué à la difficulté d'alcalinisation à un pH donné. Les conditions initiales permettant de trouver les valeurs A et B sont donc évidemment :

- 1) le départ de la réaction en fructose pur ;
- 2) le départ de la réaction en glucose pur.

Dans le premier cas, on obtient finalement la relation suivante :

$$\frac{[F] + [G] = [F]_0 [d + m_2] e^{m_1 t} - (d + m_1) e^{m_2 t}}{m_2 - m_1} \quad (7)$$

De même, on trouve dans le second cas :

$$\frac{[F] + [G] = [G]_0 [(c + m_2) e^{m_1 t} - (c + m_1) e^{m_2 t}]}{m_2 - m_1} \quad (8)$$

$[F]_0$ et $[G]_0$ étant selon le cas, les concentrations initiales en fructose et en glucose exprimées en mole/litre.

— c et d sont — rappelons-le — les constantes de vitesse de dégradation proprement dite, respectivement du glucose et du fructose — en faisant abstraction de l'interconversion. Ce sont donc les tangentes initiales aux courbes de dégradation en fonction du temps qui les représentent.

— m_2 est la constante de vitesse « finale », c'est-à-dire qui est relative à la portion linéaire de la dégradation ; elle est commune au glucose et au fructose par suite du parallélisme, et est représentée par la tangente en tous les points des parties linéaires, c'est-à-dire par les parties linéaires elles-mêmes.

— connaissant c , d , m_2 , il convient de déterminer m_1 en partant des équations (7) et (8), ou ce qui est plus simple, des équations exprimant respectivement les intersections avec l'axe des ordonnées, des parties droites des courbes de dégradation, parties droites prolongées à cet effet, c'est-à-dire :

$$I_G = \log \left\{ \frac{[G]_0}{m_1 - m_2} (c + m_1) \right\}$$

et

$$I_F = \log \left\{ \frac{[F]_0}{m_1 - m_2} (d + m_2) \right\}$$

m_1 étant ainsi déterminé, il nous reste à trouver les constantes de vitesses d'interconversion a et b .

L'équation du second degré en m nous permet d'écrire :

$$m_1 + m_2 = -(a + b + c + d) \quad (9)$$

$$m_1 \times m_2 = ad + c(b + d) \quad (10)$$

(9) et (10) fournissent ainsi les valeurs de a et b puisque tous les autres termes sont connus,

Nous possédons, de la sorte, tous les éléments avec lesquels nous pourrions définir les diverses réactions d'interconversion et de dégradation qui concourent à la disparition du pouvoir réducteur. Nous aurons aussi le moyen de déterminer à tout instant les quantités de glucose et de fructose non encore dégradés et de vérifier la constance du rapport glucose/fructose dans la zone stationnaire.

Comme exemples d'application de ces calculs, nous avons choisi les quatre paires d'essais suivantes : dégradation en partant respectivement de glucose initial et de fructose initial

	pH constant	Température	% saccharose
A.	9.0	80° C	0
B.	10.0	60° C	0
C.	10.0	70° C	0
D.	10.0	80° C	0

Ces essais conviennent spécialement bien parce que, comme on peut le voir sur les figures 34, 35, 36 et 37, ils offrent un bon parallélisme des courbes — $\log [G]$ et — $\log [F]$ dans la zone « stationnaire ». De plus ils nous donnent des résultats acquis à des conditions expérimentales telles qu'il sera possible d'examiner l'influence d'une varia-

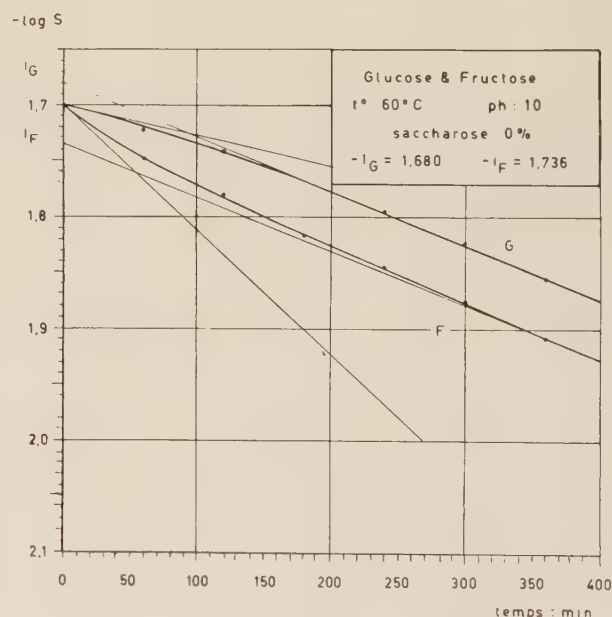


Fig. 35

Dégradation et Interconversion du Glucose et du Fructose.

tion de la température à pH constant, de même que l'influence d'une variation de pH à température constante sur les diverses constantes de vitesses.

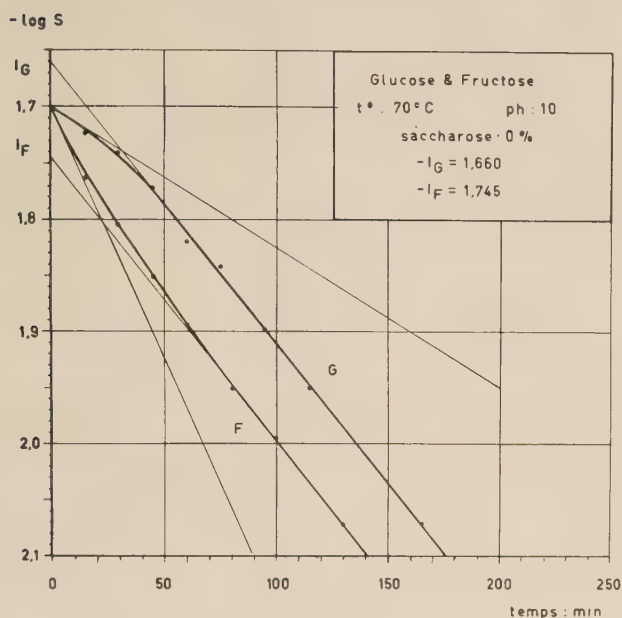


Fig. 36

Dégradation et Interconversion du Glucose et du Fructose.

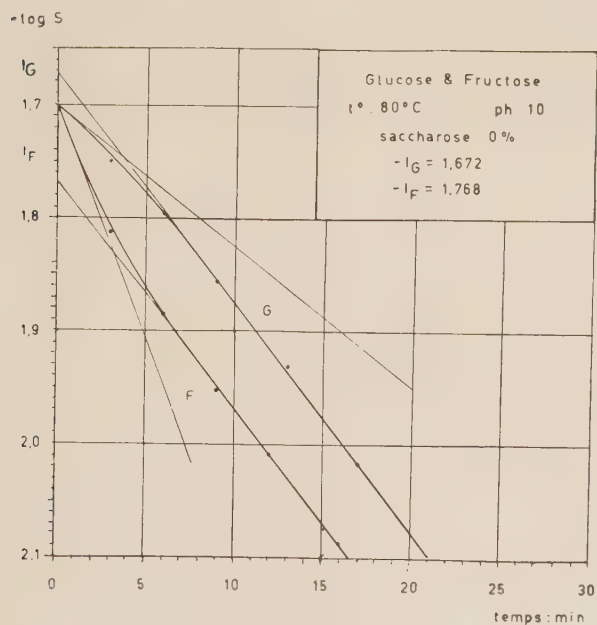


Fig. 37

Dégradation et Interconversion du Glucose et du Fructose.

— Sur les figures précitées, nous avons tracé les tangentes aux courbes à l'instant initial $t = 0$. Ces tangentes représentent, en valeur absolue, les constantes de vitesse de dégradation proprement dite du glucose et du fructose. Démontrons par exemple, pour le glucose, on a bien $-c$ comme valeur de la tangente initiale. Nous avons trouvé antérieurement que, en réalisant l'essai de dégradation à partir de glucose initial, on obtenait l'équation (8), c'est-à-dire :

$$[F] + [G] = \frac{[G]_0 [(c + m_2) e^{m_1 t} - (c + m_1) e^{m_2 t}]}{m_2 - m_1}$$

($[G]_0$ étant la concentration initiale en glucose). Appelons $[S] = [G] + [F]$; il vient :

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{[G]_0}{m_2 - m_1} \left\{ (c + m_2) m_1 \cdot e^{m_1 t} - (c + m_1) m_2 \cdot e^{m_2 t} \right\}$$

$$\therefore \frac{d[S]}{[S] dt} = \frac{(c + m_2) m_1 \cdot e^{m_1 t} - (c + m_1) m_2 \cdot e^{m_2 t}}{(c + m_2) e^{m_1 t} - (c + m_1) e^{m_2 t}}$$

$$\therefore \left[\frac{[S] dt}{d[S]} \right]_{t=0} = -C$$

$$\therefore \left[\frac{d \ln [S]}{dt} \right]_{t=0} = -C$$

$$\therefore \left[\frac{d \ln [G]}{dt} \right]_{t=0} = -C$$

(puisque on part de glucose pur).

Le premier membre représente bien la tangente à la courbe exprimant $-\log [G]$ en fonction du temps.

Pratiquement donc, on déterminera la valeur de c graphiquement et on la multipliera par le facteur

2,303 puisque c doit être introduit dans une relation népérienne.

— Nous avons également tracé les tangentes aux courbes dans les zones linéaires (ou stationnaires) ; ce qui nous a permis d'obtenir IG et IF sur l'axe des ordonnées ; ces tangentes sont parallèles dans chacun des cas.

— Les calculs suivants étant particulièrement longs, nous les développerons en entier uniquement pour l'exemple de l'essai à pH 10, t° 70° C et 0 % de saccharose. Pour les trois autres cas, nous donnerons seulement les résultats finaux.

Calcul des constantes de vitesse (Dégradation à pH 10 et t° 70° C et 0 % de saccharose).

1) Constante de vitesse de dégradation c du glucose.

$$-c = \frac{-1,95 + 1,70}{200}$$

$$c = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

Comme cette valeur de c est obtenue à partir d'éléments extraits d'un graphique fondé sur des logarithmes décimaux, et qu'elle doit être introduite dans une formule népérienne, on a finalement :

$$C = 1,25 \cdot 10^{-3} \times 2,303 = 2,8788 \cdot 10^{-3}$$

$$\therefore = 2,8788 \cdot 10^{-3}$$

2) Constante de dégradation d du fructose.

$$-d = 2,303 \cdot \frac{-2,10 + 1,70}{70}$$

$$\therefore d = 13,1593 \cdot 10^{-3}$$

3) Constante de vitesse à l'état « stationnaire ».

$$m_2 = 2,303 \cdot \frac{-2,01 + 1,66}{140}$$

$$m_2 = 5,7547 \cdot 10^{-3}$$

4) Calcul de m_1 .

$$m_1 = \frac{[G]_0 \cdot c + [\text{antilog } IG] \cdot m_2}{\text{antilog } IG - G_0}$$

$$\begin{aligned} [G]_0 &= 0,020 \\ \text{antilog } IG &= 0,02188 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c &= 2,8788 \cdot 10^{-3} \\ d &= 13,1593 \cdot 10^{-3} \\ m_2 &= 5,7547 \cdot 10^{-3} \\ [G]_0 \cdot c &= 0,05758 \cdot 10^{-3} \\ (\text{antilog } IG) m_2 &= 0,12591 \cdot 10^{-3} \\ \therefore m_1 &= -36,346 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

5) Constantes d'interconversion a et b du glucose et du fructose.

$$\begin{aligned} m^2 + (a + b + c + d) m + ad + c(b + d) &= 0 \\ m_1 + m_2 &= -(a + b + c + d) \quad (1) \\ m_1 \times m_2 &= ad + c(b + d) \quad (2) \end{aligned}$$

De (1) et (2), il vient finalement :

$$\begin{aligned} a &= 9,3623 \cdot 10^{-3} \\ b &= 16,70 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

On a donc finalement l'ensemble des valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 9,3623 \cdot 10^{-3} \text{ (interconversion } G \rightarrow F) \\ b &= 16,70 \cdot 10^{-3} \text{ (interconversion } F \rightarrow G) \\ c &= 2,8788 \cdot 10^{-3} \text{ (dégradation de } G) \\ d &= 13,1593 \cdot 10^{-3} \text{ (dégradation de } F) \\ m_1 &= -36,346 \cdot 10^{-3} \\ m_2 &= -5,7547 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

a) Vérification de ces valeurs pour la courbe de dégradation à partir du glucose. Nous choisissons, au hasard, l'état de la dégradation à l'instant $t = 165$ minutes.

Le tableau des données expérimentales ci-joint relatif à la dégradation du glucose nous enseigne que (voir p. 57) :

$$[G]_{t=165} = 0,00846$$

(valeur donnée par l'essai). En introduisant les valeurs que l'on vient de trouver dans l'équation (8), on obtient :

$$0,00846 = \frac{0,020 \times 10^{-3}}{30,5913 \times 10^{-3}}$$

$$[-2,8759 \cdot e^{-5,997} + 33,4672 \cdot e^{-0,9495}]$$

$$\therefore 846 = \frac{-188}{e^{5,997}} + \frac{2188}{e^{0,9495}}$$

Ce qui donne finalement :

$$846 = 846,65$$

soit une erreur de 0,04 %.

b) Vérification de ces valeurs pour la courbe de dégradation à partir du fructose.

Nous avons choisi, au hasard, l'état de la dégradation à l'instant $t = 15$ minutes.

Le tableau des données expérimentales relatif à

cette dégradation nous donne :

$$[F]_{t=15} = 0,01725 \text{ (valeur donnée par l'essai).}$$

Utilisant la formule (7) d'une manière analogue, on obtient en fin de compte une erreur de 3,07 %.

ESSAI N° 520

Conditions expérim. : pH : 10
 t° : 70° C
 Sol. Init. : 0,1 N CaCl_2
 0 % saccharose
 20 millim./L Glucose
 Addition continue de NaOH N.

Ech.	Temps min.	NaOH aj.	Fact. Dilution	Spengler corrigé	k''_1	— log S
1	0	2,2		20,00	$\times 10^3$	1,6990
2	15	2,5	1,0318	18,86	3,87	1,7244
3	30	2,9	1,0324	18,12	3,30	1,7818
4	45	3,6	1,0332	16,89	3,73	1,7724
5	60	4,3	1,0357	15,15	4,65	1,8196
6	75	5,2	1,0443	14,39	4,39	1,8419
7	95	6,3	1,0524	12,67	4,80	1,8972
8	115	7,0	1,0496	11,22	5,03	1,9500
9	135	7,8	1,0560	10,14	5,03	1,9940
10	165	8,7	1,0619	8,46	5,22	2,0726
11	200	9,8	1,0685	6,62	5,22	2,1791

ESSAI N° 520

Conditions expérim. : pH : 10
 t° : 70° C
 Sol. init. : 0,1 N CaCl_2
 0 % saccharose
 20 millim./L Fructose
 Addition continue de NaOH N.

Ech.	Temps min.	NaOH aj.	Fact. Dilution	Spengler corrigé	k''_1	— log S
1	0	2,3		20,00	$\times 10^3$	1,6990
2	15	3,4	1,0394	17,25	9,8	1,7632
3	30	4,5	1,0427	15,68	8,13	1,8047
4	45	5,9	1,0469	14,10	7,27	1,8508
5	60	6,8	1,0537	12,74	7,52	1,8948
6	80	7,5	1,0535	11,21	7,22	1,9504
7	100	8,2	1,0527	10,11	6,82	1,9953
8	130	9,5	1,0650	8,46	6,62	2,0726
9	160	10,4	1,0648	7,19	6,39	2,1433
10	190	11,3	1,0831	6,20	6,17	2,2076

Evolution de la concentration du glucose et de celle du fructose au cours de la dégradation.

Etant maintenant en possession des valeurs des différentes constantes de vitesse de dégradation proprement dite, et d'interconversion, nous déterminerons — non plus simplement l'allure globale de la disparition du pouvoir réducteur en fonction du temps — mais les variations des teneurs des deux hexoses et cela successivement en partant de glucose initial, puis de fructose initial.

Dans ce but, nous devons connaître à chaque instant les valeurs $[G]$ et $[F]$.

En introduisant dans les deux formules (4) et (5) les valeurs des constantes pour les conditions initiales des essais, on obtient les formules ci-après :

a) en partant de glucose initial :

$$[G] = \frac{[G]_0}{m_2 - m_1} \cdot [(a + c + m_2) e^{m_1 t} - (a + c + m_1) e^{m_2 t}]$$

$$[F] = \frac{[G]_0}{b (m_2 - m_1)} \cdot (a + c + m_2) (a + c + m_1) (e^{m_1 t} - e^{m_2 t})$$

b) en partant de fructose initial :

$$[G] = \frac{[F]_0 \cdot b}{m_2 - m_1} \cdot (e^{m_2 t} - e^{m_1 t})$$

$$[F] = \frac{[F]_0}{m_2 - m_1} \cdot [(a + c + m_2) e^{m_2 t} - (a + c + m_1) e^{m_1 t}]$$

A. Dégradation à partir du glucose.

Détermination, en fonction du temps, de :

$$\frac{[G]}{[G]_0} \quad \text{et} \quad \frac{[F]}{[G]_0}$$

Le calcul donne :

$$\begin{aligned} a + c + m_2 &= 6,4864 \cdot 10^{-3} \\ m_2 - m_1 &= 30,5913 \cdot 10^{-3} \\ a + c + m_1 &= 24,105 \cdot 10^{-3} \\ b &= 16,70 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{[G]}{[G]_0} = 0,21203 \cdot e^{m_1 t} + 0,78797 \cdot e^{m_2 t}$$

$$\frac{[F]}{[G]_0} = 0,30605 (e^{m_1 t} - e^{m_2 t})$$

Dans les tableaux suivants, XIX à XXI, nous déterminerons les valeurs de ces deux rapports pour les différents temps auxquels ont été prélevés les échantillons au cours de la dégradation du pouvoir réducteur en partant de glucose initial.

Les nombres obtenus seront alors réunis en courbes sur la figure 38.

courbe a = $[G]/[G]_0$

courbe b = $[F]/[G]_0$

TABLEAU XIX

t	$0,21203 \cdot e^{m_1 t}$	$0,78797 \cdot e^{m_2 t}$	$[G]/[G]_0$
20	0,10250	0,70232	0,80482
40	0,04995	0,62596	0,67551
60	0,02396	0,55788	0,58184
80	0,01158	0,49729	0,50887
100	0,00560	0,44323	0,44883
120	0,00271	0,39501	0,39772
140	0,00131	0,35206	0,35337
160	0,00063	0,31377	0,31440
180	0,00031	0,27973	0,28004
200	0,00015	0,24931	0,24946

TABLEAU XX

t	$(Z) e^{m_1 t} - e^{m_2 t}$	$[F]/[G]_0 = 0,30605 \cdot (Z)$
20	— 0,4079	0,1248
40	— 0,5607	0,1716
60	— 0,5950	0,1821
80	— 0,5765	0,1764
100	— 0,5361	0,1641
120	— 0,4885	0,1495
140	— 0,4406	0,1348
160	— 0,3952	0,1210
180	— 0,3536	0,1082
200	— 0,3157	0,0966

TABLEAU XXI
[G]/[G]₀ et [F]/[G]₀

temps en minutes	[G]/[G] ₀	[F]/[G] ₀
20	0,80	0,12
40	0,68	0,17
60	0,58	0,18
80	0,51	0,18
100	0,45	0,16
120	0,40	0,15
140	0,35	0,13
160	0,31	0,12
180	0,28	0,11
200	0,25	0,10

Ces valeurs définissent la courbe a et la courbe b de la figure 38. Les valeurs des rapports ci-dessus ont été arrondies à la seconde décimale. La figure suivante nous donne donc, à tout instant, les pourcentages des deux hexoses se trouvant dans la solution en dégradation, pourcentages rapportés au glucose présent initialement.

B. Dégradation à partir du fructose.

Détermination, en fonction du temps, de :

$$\frac{[F]}{[F]_0} \quad \text{et} \quad \frac{[G]}{[F]_0}$$

Les calculs donnent finalement :

$$\frac{[F]}{[F]_0} = 0,21203 e^{m_2 t} + 0,78797 e^{m_1 t}$$

et

$$\frac{[G]}{[F]_0} = 0,5459 (e^{m_2 t} - e^{m_1 t})$$

Nous avons calculé — comme pour le cas du glucose — les valeurs de ces deux rapports par différents temps au cours de la dégradation. Ces résultats sont rassemblés dans les tableaux XXII à XXIV qui suivent. Cela permet de tracer les courbes sur la figure 39 :

courbe a' = [G]/[F]₀

courbe b' = [F]/[F]₀

Autrement dit, à tout instant de la dégradation à partir du fructose, on peut déterminer les pourcentages des deux hexoses rapportés au fructose initial.

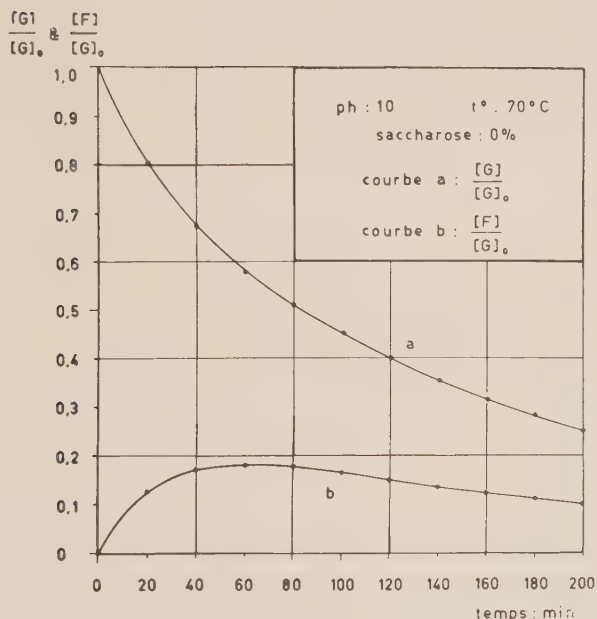


Fig. 38

Dégradation alcaline à partir du Glucose Interconversion.

TABLEAU XXII

t	0,212203 . e ^{m₂t}	0,78797 . e ^{m₁t}	[F]/[F] ₀
20	0,18898	0,38090	0,56988
40	0,16844	0,18415	0,35259
60	0,15012	0,08904	0,23916
80	0,13381	0,04302	0,17683
100	0,11929	0,02080	0,14009
120	0,10629	0,01009	0,11638
140	0,09474	0,00486	0,09960
160	0,08443	0,00235	0,08678
180	0,07527	0,00113	0,07640
200	0,06709	0,00055	0,06764

Variation du rapport Glucose/Fructose au cours de la dégradation.

En suivant les variations de ce rapport, il est intéressant de vérifier si on obtient bien, à l'état

TABLEAU XXIII

t	$e^{m_2 t} - e^{m_1 t}$	$\frac{[G]}{[F]_0} \cdot 0,5459 \cdot (e^{m_2 t} - e^{m_1 t})$
20	0,4079	0,223
40	0,5607	0,306
60	0,5950	0,325
80	0,5765	0,315
100	0,5361	0,293
120	0,4885	0,267
140	0,4406	0,241
160	0,3952	0,216
180	0,3536	0,193
200	0,3094	0,168

TABLEAU XXIV

$[G]/[F]_0$ et $[F]/[F]_0$

Temps en minutes	$[G]/[F]_0$	$[F]/[F]_0$
20	0,22	0,57
40	0,31	0,35
60	0,33	0,24
60	0,33	0,24
80	0,32	0,18
100	0,29	0,14
120	0,27	0,12
140	0,24	0,10
160	0,22	0,09
180	0,19	0,08
200	0,17	0,07
	courbe a'	courbe b'

« dit stationnaire » une même valeur, que l'on parte de glucose initial, ou de fructose initial.

Calculant ce rapport à partir des données ci-avant, on obtient le tableau suivant.

On constate donc que, en fin d'évolution, le rapport $[G]/[F]$ est pratiquement égal, que l'on parte de glucose ou de fructose initial.

Ce rapport « stationnaire » glucose/fructose pouvait d'ailleurs être déterminé immédiatement — une fois connues les valeurs des diverses constantes de vitesses.

On peut en effet prouver mathématiquement que, au bout d'un temps t suffisamment grand, le terme $e^{m_1 t}$ se trouvant dans les formules antérieures devient négligeable par rapport au terme $e^{m_2 t}$. De ce fait, on trouve à l'état « stationnaire » :

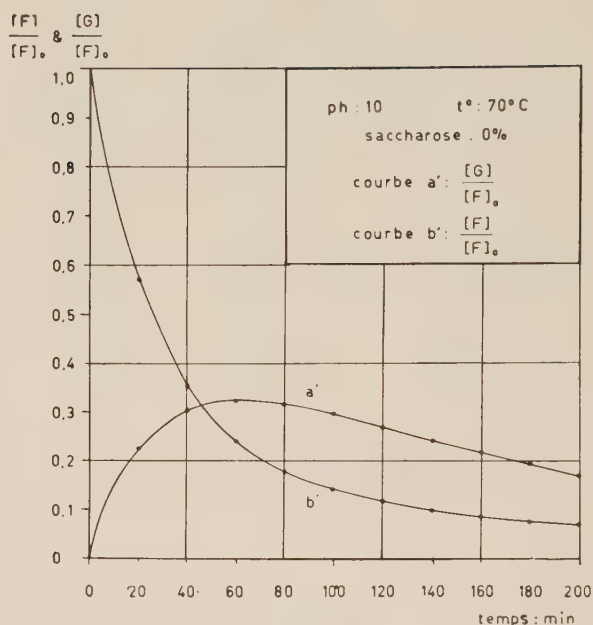


Fig. 39

Dégradation alcaline à partir du Glucose Interconversion.

TABLEAU XXV

N° échantillon	Essai partant de glucose $[G]/[F]$	Essai partant de fructose $[F]/[G]$	Essai partant de fructose $[G]/[F]$
avant dé- gradation	∞	∞	0
1	6,45	2,54	0,39
2	3,9	1,15	0,87
3	3,2	0,74	1,35
4	2,9	0,54	1,85
5	2,7	0,48	2,08
6	2,67	0,43	2,33
7	2,63	0,42	2,38
8	2,6	0,4	2,5
9	2,6	0,4	2,5
10	2,6	0,4	2,5
(après 200 minutes)			

1) en partant de fructose initial :

$$\frac{[F]}{[F]_0} = \frac{a + c + m_2}{m_2 - m_1} \cdot e^{m_2 t}$$

$$\frac{[G]_0}{[F]_0} = \frac{b}{m_2 - m_1} \cdot e^{m_2 t}$$

$$\therefore \frac{[G]}{[F]} = \frac{b}{a + c + m_2}$$

2) en partant de glucose initial :

$$\frac{[G]}{[G]_0} = \frac{a + c + m_1}{m_1 - m_2} \cdot e^{m_2 t}$$

$$\frac{[F]}{[G]_0} = \frac{(a + c + m_2)(a + c + m_1) e^{m_2 t}}{b \cdot (m_1 - m_2)}$$

$$\therefore \frac{[G]}{[F]} = \frac{b}{a + c + m_2}$$

Dans l'exemple choisi par nous, cette commune formule aurait donné $[G]/[F] = 2,57$; ce qui concorde bien avec les dernières valeurs du tableau ci-avant.

Enfin, utilisant ce rapport « stationnaire » $[G]/[F] = 2,6$ ou $[F]/[G] = 0,4$ et les constantes de vitesses propres de dégradation du glucose et du fructose, c'est-à-dire respectivement $2,88 \cdot 10^{-3}$ et $13,16 \cdot 10^{-3}$, nous pouvons calculer la constante de vitesse de dégradation moyenne du mélange de ces deux hexoses à l'état « stationnaire »; on obtient :

a) en partant du glucose

$$m_2 = \frac{2,6 \times 2,88 \cdot 10^{-3} + 1 \times 13,16 \cdot 10^{-3}}{3,6} = 5,74 \cdot 10^{-3}$$

b) en partant du fructose

$$m_2 = \frac{1 \times 2,88 \cdot 10^{-3} + 0,4 \times 13,16 \cdot 10^{-3}}{1,4} = 5,81 \cdot 10^{-3}$$

On se rappellera qu'antérieurement, le calcul avait donné pour m_2 la valeur $5,75 \cdot 10^{-3}$, soit la pente de la droite représentant la dégradation en fonction du temps, à l'état « stationnaire ».

Nous avons effectué des calculs analogues pour d'autres conditions expérimentales. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXVI qui suit et sur les figures 40 et 41. Nous croyons aussi intéressant de noter que les valeurs du rapport $[G]/[F]$ final des quatre groupes d'essais de ce tableau, sont voisines.

Nous avons trouvé respectivement :

$$\frac{[G]}{[F]} = 2,1 ; 2,8 ; 2,6 \text{ et } 2,4$$

$$\frac{[F]}{[G]} = 0,5 ; 0,4 ; 0,4 \text{ et } 0,4.$$

TABLEAU XXVI

Tableau des Constantes de Vitesses de Dégradation individuelles du glucose et du fructose et d'Interconversion (teneur en saccharose : 0 %).

Température ° C	pH	Constante Intercon- version glucose $a \cdot 10^3$	Constante Intercon- version fructose $b \cdot 10^3$	Constante Dégra- dation glucose $c \cdot 10^3$	Constante Dégra- dation fructose $d \cdot 10^3$	$m_1 \cdot 10^3$	Constante Dégra- dation État Stationnaire $m_2 \cdot 10^3$
60	10	3,4	6,8	0,6	2,6	— 12	— 1,1
70	10	9,4	16,7	2,9	13,2	— 36,4	— 5,8
80	9	6,7	10,4	1,1	6,2	— 21,6	— 2,8
	10	77,6	165,3	28,8	94,4	— 319,8	— 46,3

(Toutes les valeurs des constantes de vitesses sont exprimées en min^{-1})

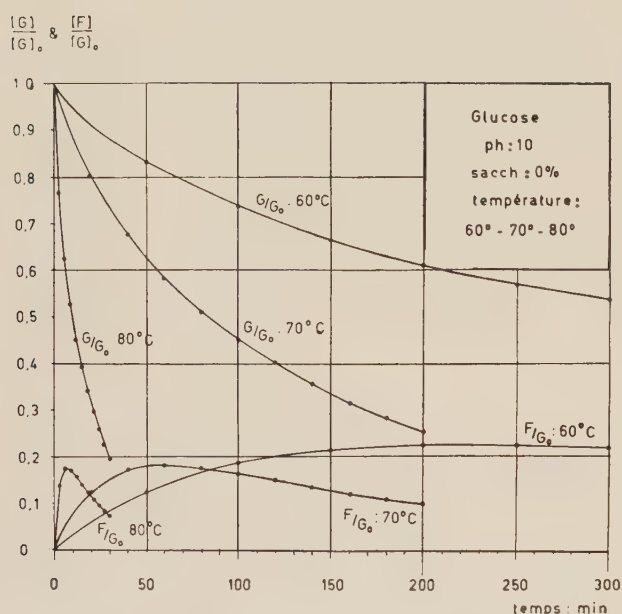


Fig. 40

Dégradation et Interconversion en partant du Glucose
Influence de la température.

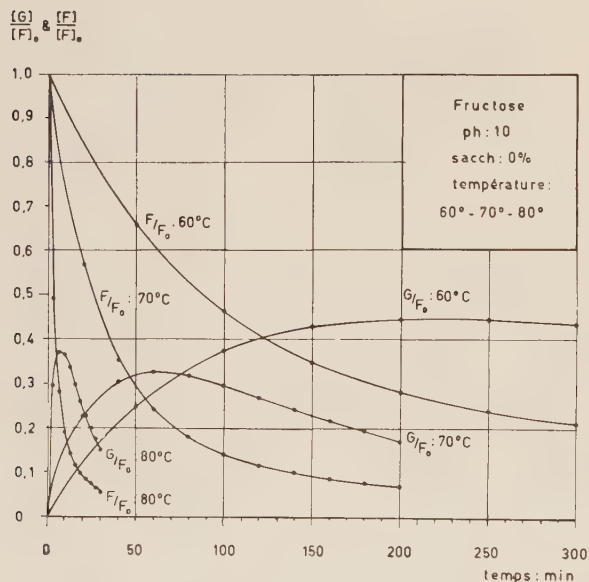


Fig. 41

Dégradation et Interconversion en partant du Fructose
Influence de la température.

Conclusions à partir de ces calculs sur la dégradation et l'interconversion.

En insistant de nouveau sur le fait qu'il ne nous a pas été possible de généraliser ce développement mathématique, par suite — comme nous le supposons — des difficultés inhérentes à la variabilité de l'alcalinisation des solutions pour obtenir un pH donné, nous pouvons, semble-t-il, dégager les points suivants :

a) l'interconversion dans le sens *fructose - glucose* s'effectue environ *deux fois plus rapidement* que l'interconversion dans le sens *glucose - fructose* (dans nos conditions expérimentales),

b) les vitesses d'*interconversion* de chaque hexose sont toujours *supérieures* aux vitesses de *dégradation* (proprement dites) respectives ; ce rapport est particulièrement élevé dans le cas du glucose, où il arrive que la vitesse d'interconversion soit six fois supérieure à la vitesse de dégradation,

c) la dégradation proprement dite du *fructose* est *nettement plus élevée* que celle du *glucose*, de l'ordre de 4 à 5 fois.

À la suite de ces considérations, on comprend aisément que — quel que soit l'hexose au départ — il faut nécessairement que l'on se trouve, à partir d'un certain moment (début de l'état stationnaire), en présence d'un mélange des deux sucres réducteurs, dans lequel le glucose est prédominant. Pratiquement, la proportion moyenne est de $\geq 70\%$ de glucose et $\leq 30\%$ de fructose, pour nos conditions expérimentales (entre pH 8 et 10 et température de 60 à 80°C).

§ 2. Variation de la vitesse de réaction en fonction de l'alcalinité du milieu.

Après ce long paragraphe réservé à l'étude de l'ordre de la réaction, nous devons examiner successivement l'action de l'alcalinité et de la température sur la disparition du pouvoir réducteur.

À la suite de ce qui a été dit antérieurement, nous ne pouvons envisager que la cinétique de la réaction dans la zone « stationnaire », puisque en-deçà et au-delà de cette zone, la réaction globale de dégradation possède un ordre variable. Or, comme nous l'avons également montré, l'existence de la partie linéaire dans l'expression graphique des résultats ($\log [S] = f(t)$) montre que *c'est la dégradation d'un mélange de glucose et de fructose qui est d'ordre un par rapport à la teneur*

totale des deux hexoses. La première question qui se pose est de savoir si ce mélange est le même pour toutes les conditions expérimentales utilisées dans ces divers essais.

A cela, nous répondrons que les quatre groupes de deux essais (chaque fois glucose et fructose comme hexose de départ) que nous avons pu calculer, ont montré que les rapports glucose/fructose existant aux « états stationnaires » peuvent se considérer, en première approximation, comme sensiblement égaux (voir p. 61). On peut admettre en première analyse qu'il ne s'agit pas là d'une coïncidence et que dans le domaine expérimental assez restreint qui concerne notre recherche, ce rapport garde une valeur sensiblement constante. Une chose est de toute façon certaine : nous ne pouvons étudier l'action des paramètres (température, alcalinité et saccharose) sur le comportement du glucose ou sur celui du fructose, mais bien sur un mélange des deux hexoses, contenant approximativement 70 % de glucose et 30 % de fructose. Nous avons tout d'abord réuni sous forme de tableaux, les valeurs des constantes de vitesses calculées dans les zones « stationnaires » des réactions en partant soit du glucose (tableau XXVII), soit du fructose (tableau XXVIII). Ces chiffres se rapportent uniquement à des essais de dégradation réalisés en l'absence de saccharose. Les valeurs de $p\text{ OH}$ inscrites dans les tableaux ont été calculées à partir des $p\text{ H}$ et des valeurs $p\text{ K}$ de l'eau données par S. Harned :

t°	$p\text{ K}$ de l'eau
60° C	13,016
70° C	12,795
80° C	12,597

Nous avons ensuite porté graphiquement sur la figure 42 les $\log 1000\ k'_1$ en fonction de $p\text{ OH}$ et sur la figure 43, les $\log 1000\ k'_1$ en fonction du $\text{colog} [\text{NaOH}]$.

Avant de passer à l'examen de ces chiffres, nous signalons que k'_1 représente la constante de vitesse dans la zone « stationnaire » pour une température et une alcalinité données (k'_1 correspond donc à la constante m_2 que nous avons rencontrée au cours de nos calculs des réactions partielles, dans le paragraphe précédent).

Nous avons utilisé de nouveau le symbole k'_1 pour sauvegarder l'unité d'expression de la constante de vitesse dans les deux sections de cette étude ; la seule restriction est que dans les essais à $p\text{ H}$ constant k'_1 vaut seulement pour le domaine « stationnaire » de la réaction.

Le problème se posait de savoir si le paramètre décisif déterminant la vitesse de réaction était la

TABLEAU XXVII

Dégradation à partir de glucose initial — (0 % saccharose).

t°	$p\text{ H}$	$p\text{ OH}$ d'après $p\text{ H}$ obtenu	$\text{colog} [\text{NaOH}]$	$1000\ k'_1$	$\log 1000\ k'_1$
60	9,0	4,02	3,425	0,166	— 0,780
60	9,5	3,52	2,940	0,463	— 0,334
60	9,5	3,52	2,940	0,463	— 0,334
60	10,0	3,02	2,423	1,110	0,045
70	9,25	3,55	3,066	1,094	0,039
70	9,25	3,55	3,066	0,978	— 0,010
70	9,5	3,30	2,895	2,134	0,329
70	9,7	3,10	2,753	2,372	0,375
70	10,0	2,80	2,336	5,750	0,760
70	10,0	2,80	2,357	6,401	0,806
70	10,0*	2,80	2,393	6,562	0,817
80	8,5	4,10	3,419	1,428	0,155
80	9,0	3,60	2,979	2,760	0,441
80	9,25	3,35	2,804	6,010	0,779
80	9,5	3,10	2,724	7,737	0,889
80	9,5	3,10	2,724	7,783	0,891
80	9,7	2,90	2,449	14,510	1,162
80	9,7	2,90	2,502	14,510	1,162
80	10,0	2,60	2,076	46,300	1,666
80	10,0	2,60	2,076	40,300	1,605

* Solution 0,1 N CaCl_2 que l'on a de plus rendue N en KCl .

TABLEAU XXVIII

Dégradation à partir de fructose initial
(0 % de saccharose).

t°	$p\text{ H}$	$p\text{ OH}$ d'après $p\text{ H}$ obtenu	$\text{colog} [\text{NaOH}]$	$1000\ k'_1$	$\log 1000\ k'_1$
60	10,0	3,02	2,447	1,110	0,045
60	10,0	3,02	2,530	1,133	0,054
70	9,0	3,80	3,231	0,705	— 0,152
70	9,5	3,30	2,762	2,003	0,302
70	10,0	2,80	2,344	5,970	0,776
70	10,0	2,80	2,317	5,750	0,760
80	8,5	4,10	3,509	0,774	— 0,111
80	9,0	3,60	2,979	3,325	0,522
80	9,0	3,60	2,979	2,760	0,441
80	9,5	3,10	2,604	8,404	0,924
80	9,5	3,10	2,582	7,911	0,898
80	9,5	3,10	2,562	7,911	0,898
80	10,0	2,60	2,232	28,480	1,454
80	10,0	2,60	2,076	46,300	1,666
80	10,0	2,60	2,076	44,420	1,648

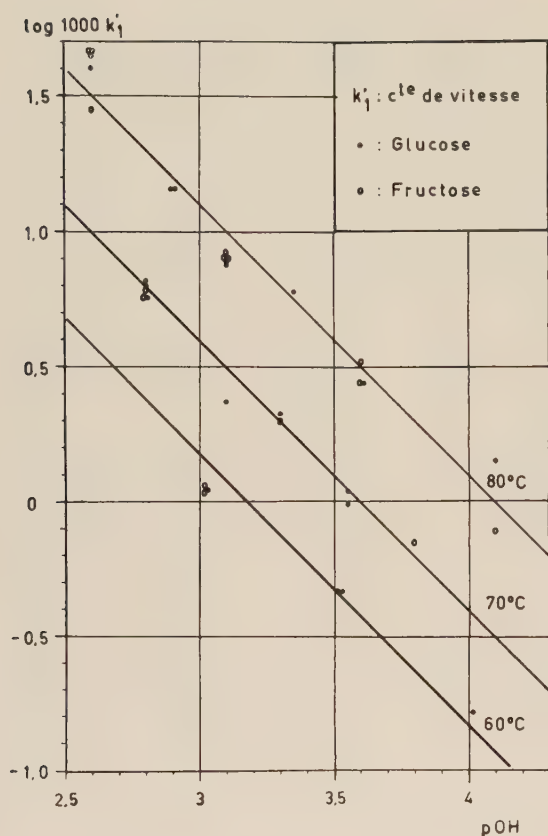


Fig. 42

Variation de la Constante de Vitesse en fonction du pOH.

concentration totale en NaOH ajouté, mesurée à l'instant initial, ou bien l'activité en ions OH^- mesurée par le pH de la solution, pH qui était — rappelons-le — maintenu constant durant toute la durée de la réaction.

C'est pourquoi, nous avons voulu examiner séparément la variation de la constante de vitesse (à l'état stationnaire) en fonction du $p\text{OH}$, et en fonction de la concentration en NaOH .

Essayant d'interpréter les tableaux XXVII et XXVIII ainsi que les graphiques, figures 42 et 43, nous constatons que :

1) Certains essais présentent une reproductibilité excellente de la vitesse de dégradation, aussi bien en ce qui concerne la comparaison de dégradations effectuées sur le glucose (par exemple) pour des conditions expérimentales identiques, qu'en ce qui concerne la comparaison des dégradations réalisées sur le glucose et sur le fructose pour les mêmes conditions expérimentales.

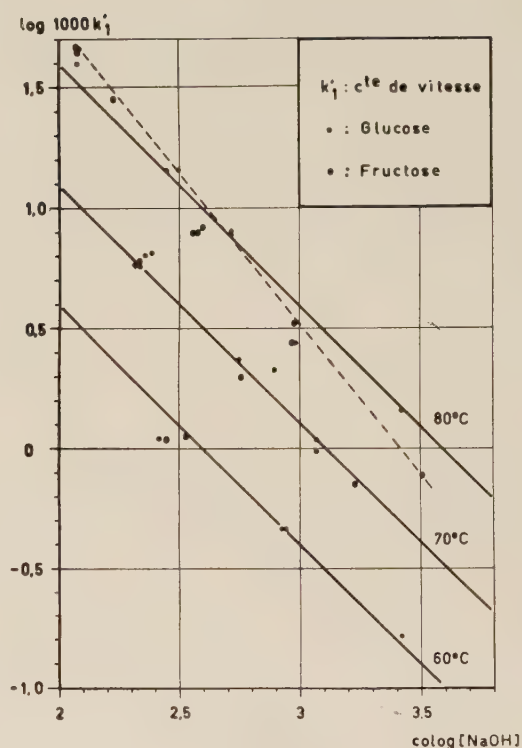


Fig. 43

Variation de la Constante de Vitesse en fonction de la concentration en NaOH.

Ainsi, on a :

a/ en partant de *glucose* initial :

— deux essais à pH 9,5 et t° 60° C, qui donnent tous deux :

$$1000 \text{ k}'_1 = 0,463$$

— deux essais à pH 9,5 et t° 80° C, qui donnent respectivement :

$$1000 \text{ k}'_1 = 7,737$$

et

$$1000 \text{ k}'_1 = 7.783$$

— deux essais à pH 10 et t° 80° C, qui donnent tous deux :

$$1000 \text{ k}'_1 = 14,51$$

b/ en partant de *fructose* initial, on peut trouver des exemples semblables (tableau XXVIII).

c/ en partant respectivement de glucose et de fructose :

— pH : 10 et t° 60° C

glucose	: 1000 k'_1 = 1,11
fructose	: 1000 k'_1 = 1,11

— pH : 9,5 et t° 80° C glucose : $1000 k'_1 = 7,91$
fructose : $1000 k'_1 = 7,78$
(il existe d'autres exemples similaires).

Par contre d'autres essais présentent, malgré des conditions expérimentales *apparemment* identiques, une reproductibilité bien insuffisante.

Ainsi dans le cas du glucose :

a/ deux essais à pH 10 et t° 70° C, donnent

$$1000 k'_1 = 5,75$$

et

$$1000 k'_1 = 6,56$$

b/ deux essais à pH 10 et t° 80° C, donnent

$$1000 k'_1 = 46,30$$

et

$$1000 k'_1 = 40,30$$

Dans le cas du fructose :

a/ deux essais à pH 9 et t° 80° C, donnent

$$1000 k'_1 = 3,325$$

et

$$1000 k'_1 = 2,760$$

b/ deux essais à pH 10 et t° 80° C, donnent

$$1000 k'_1 = 28,48$$

et

$$1000 k'_1 = 46,30$$

Des divergences similaires se produisent lorsqu'on met en parallèle, des essais glucose et des essais fructose. Ce sont ces irrégularités qui occasionnent cette dispersion sur les deux figures précédentes.

2) Fortement intrigués par cette dispersion, étant donné les précautions sévères observées pendant l'exécution de chaque essai, nous avons voulu vérifier si ce phénomène n'était pas dû à un manque de reproductibilité de la réaction organique elle-même. Dans ce but, nous avons effectué deux dégradations successives, à partir de glucose, au cours desquelles des additions égales de NaOH étaient faites au bout des mêmes temps de réaction dans les deux cas. Autrement dit, les manipulations du premier essai ont été reproduites le plus fidèlement possible au cours du second essai. La figure 44 traduit graphiquement cette expérience. Nous pensons pouvoir dire que la concordance entre les deux courbes de dégradation est presque parfaite. De plus, la linéarité dans la zone « stationnaire » pa-

raît montrer que dans chaque essai, nous avons été capables de maintenir la constance du pH d'une manière suffisamment précise. Il semble donc bien que nous pouvons en conclure que les dispersions observées sur les figures 42 et 43, proviennent d'imprécisions importantes dans les déterminations de pH d'un essai à l'autre. Si nous évaluons les limites maxima entre lesquelles le pH aurait varié d'un essai à l'autre, nous obtenons un écart absolu voisin de 0,25 unité de pH.

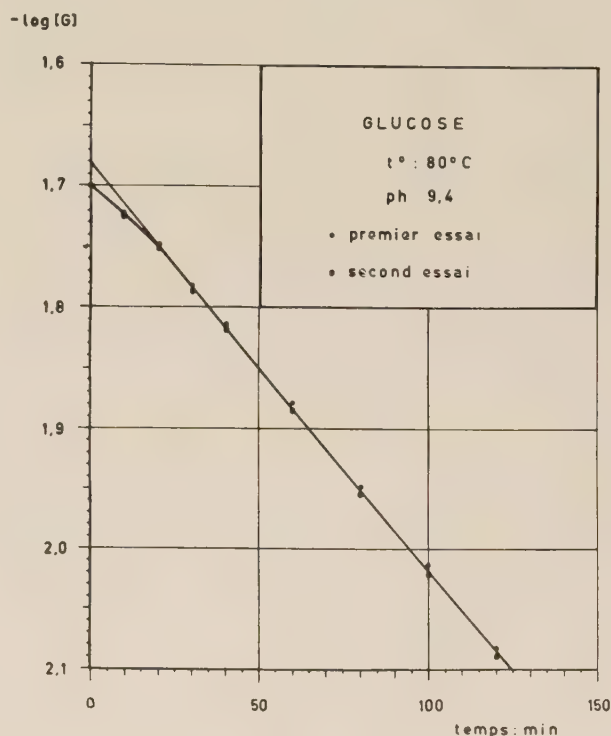


Fig. 44

Reproductibilité des Essais.

La raison de ces divergences nous échappe actuellement.

3) Comparant les graphiques 42 et 43, représentant respectivement les variations de k'_1 en fonction de p OH et en fonction de colog NaOH , on peut voir que le phénomène de dispersion est aggravé dans ce second cas.

4) Ayant tracé intentionnellement des droites — inclinées à 45° — satisfaisant le plus fidèlement possible aux points expérimentaux, nous voyons

ESSAI 1

Conditions expérim. : pH 9,4
 t° 80° C
 Sol. init. : 0,1 N CaCl_2
 0 % saccharose
 Essai de reproductibilité. 20 millim./L glucose
 Addition continue de NaOH N.

Ech.	Temps min.	NaOH aj.	Fact. Dilution	Spengler corrigé	k''_1	— log S
1	0	0,9		20,00	$\times 10^3$	1,6990
2	10	1,16	1,0164	18,96	5,3	1,7222
3	20	1,67	1,0184	17,91	5,55	1,7469
4	30	2,35	1,0204	16,57	5,53	1,7807
5	40	3,16	1,0232	15,34	6,63	1,8142
6	60	4,41	1,0278	13,26	6,83	1,8774
7	80	5,6	1,0365	11,30	7,14	1,9469
8	100	6,55	1,0403	9,70	7,23	2,0132
9	120	7,41	1,0464	8,24	7,39	2,0841

ESSAI 2

Conditions expérim. : pH :
 t° : 80° C
 Sol. init. : 0,1 N CaCl_2
 0 % saccharose
 Essai de reproductibilité. 20 millim./L glucose
 Addition continue de NaOH N.

Ech.	Temps min.	NaOH aj.	Fact. Dilution	Spengler corrigé	k''_1	— log S
1	0	0,9		20,00	$\times 10^3$	1,6990
2	10	1,16	1,0168	18,87	5,70	1,7242
3	20	1,67	1,0171	17,83	6,10	1,7489
4	30	2,35	1,0188	16,42	6,60	1,7846
5	40	3,16	1,0220	15,22	6,85	1,8176
6	60	4,41	1,0270	13,04	7,13	1,8847
7	80	5,60	1,0341	11,18	7,29	1,9516
8	100	6,55	1,0395	9,55	7,39	2,0200
9	120	7,41	1,0460	7,99	7,64	2,0905

Remarque : On n'a pas déterminé le pH ; on a ajouté les mêmes quantités de NaOH, au bout des mêmes temps, que pour l'essai n° 1.

que lorsque le paramètre p_{OH} est choisi comme facteur déterminant de la constante de vitesse, ce faisceau de parallèles inclinées à 45° répond assez bien aux exigences des essais (figure 42). Au contraire, si c'est la concentration en NaOH qui est supposée agir sur la constante de vitesse, la figure 43 montre que — surtout à la température de

80° C — on peut difficilement réunir les points expérimentaux par de telles droites ; l'inclinaison demandée étant environ 51°5.

En conclusion, il semble que malgré ses imperfections, c'est la relation $\log 1000 k'_1 =$ fonction de p_{OH} qui rend compte le mieux des données fournies par cette étude, c'est-à-dire :

$$\log 1000 k'_1 = p\text{OH} + c$$

(c = constante)

où

$$k'_1 = k_1 \cdot [\text{OH}^-]$$

(dans la zone « stationnaire »)

Nous admettons donc que la réaction est d'ordre un envers les ions OH^- .

§ 3. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la température.

Pour déterminer cette influence de la température, nous devons l'étudier sur la constante de vitesse k_1 ci-dessus qui est indépendante de la concentration en OH^- .

Le $p\text{OH}$ de chaque essai nous permet de connaître les concentrations en OH^- correspondantes. Nous avons ainsi calculé les k_1 de chaque dégradation au moyen de la formule :

$$k_1 = \frac{k'_1}{\text{OH}^-}$$

Pour chaque température, nous avons ensuite recherché la moyenne des valeurs k_1 ; ce qui a permis d'obtenir finalement les constantes suivantes :

t°	k_1 ($\text{mole}^{-1} \cdot \text{min.}^{-1}$)
60° C	1,18
70° C	4,17
80° C	12,59

Ceci montre l'influence importante de la température de réaction de dégradation ; on constate qu'un accroissement de température de 10° C, triple approximativement la vitesse de réaction.

§ 4. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la teneur en saccharose.

Nous avons rassemblé ci-après les valeurs de la constante de vitesse issues d'essais de dégradation en présence de saccharose, respectivement en partant de glucose initial (tableau XXIX) et de fructose initial (tableau XXX).

TABLEAU XXIX

Influence du saccharose sur la dégradation à partir de glucose initial.

t°	pH	Teneur en sacchar.	p OH d'après pH obtenu	colog [NaOH]	1000 k'_1	log 1000 k'_1
60	10,0	15	3,02	1,958	1,524	0,183
60	10,0	30	3,02	1,661	2,148	0,332
70	10,0	0	2,80	2,357	6,401	0,806
70	10,0	30	2,80	1,496	9,924	0,997
80	9,5	0	3,10	2,604	8,40	0,924
80	9,5	15	3,10	2,024	14,30	1,155
80	9,5	30	3,10	1,722	18,70	1,272
80	9,5	30	3,10	1,731	18,88	1,276
80	10,0	0	2,60	2,076	46,30	1,666
80	10,0	15	2,60	1,604	53,07	1,725
80	10,0	30	2,60	1,341	56,64	1,753

D'autre part, la figure 45 concerne l'ensemble des chiffres obtenus pour la constante de vitesse k'_1 de toutes les dégradations réalisées à 80° C avec ou sans saccharose.

Il va sans dire que pour les dégradations en présence de saccharose, il n'est possible d'étudier la variation de k'_1 qu'en fonction du $p\text{OH}$, et non

pas en fonction de la concentration totale en soude, puisque cette dernière a été nécessairement modifiée à la suite d'une neutralisation partielle par le saccharose. On observe une dispersion des points comparables à celle des essais effectués sans saccharose. De plus, ces nouvelles valeurs se situent dans la zone groupant les résultats des réactions

TABLEAU XXX

Influence du saccharose sur la dégradation à partir de fructose initial.

t°	pH	Teneur en sacchar.	p OH d'après pH obtenu	colog [NaOH]	$1000 k'_1$	$\log 1000 k'_1$
80	9,0	0	3,60	2,979	3,325	0,522
80	9,0	15	3,60	2,633	3,424	0,535
80	9,0	30	3,60	2,416	2,855	0,456
80	10,0	0	2,60	2,076	46,30	1,666
80	10,0	15	2,60	1,781	37,85	1,578
80	10,0	30	2,60	1,490	45,94	1,662

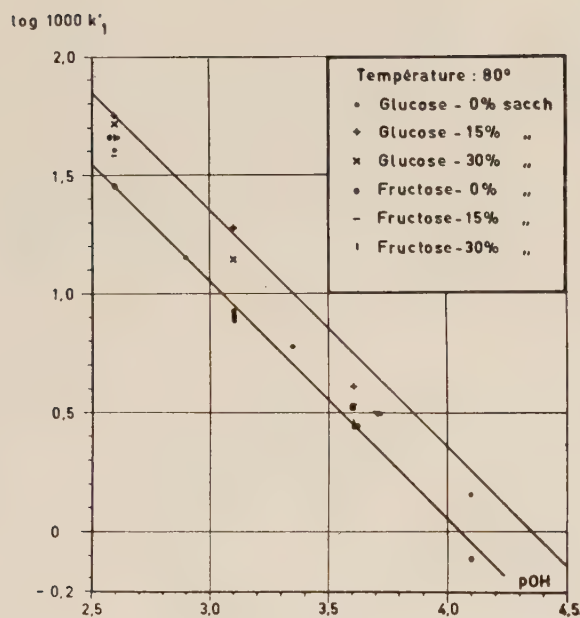


Fig. 45

Influence du Saccharose sur la vitesse de dégradation des Hexoses à pH constant.

à 80° C en l'absence de saccharose. Il semble bien difficile — en tout cas — de conclure à une influence du saccharose sur la vitesse de réaction, que ce soit pour les essais effectués avec une concentration en saccharose de 15 gr % ml, ou bien ceux réalisés en présence de 30 gr % ml. D'autre part, nous insistons de nouveau sur les grandes réserves qui doivent être apportées quant à la signification d'une valeur pH dans un milieu renfermant de telles concentrations en saccharose.

Il semblerait que ce tableau permette de conclure à une accélération des réactions pour les es-

sais effectués en présence de saccharose ; ce fait est nettement infirmé par les chiffres dans le tableau suivant traitant des essais réalisés à partir de fructose initial.

Si on associe aux restrictions inhérentes à la mesure du pH en présence de saccharose, le fait que l'on n'observe, dans certains cas, aucune différence entre les résultats obtenus avec et sans saccharose, pour des conditions expérimentales de température et de pH apparemment identiques, nous ne pensons pas qu'il soit possible de définir une action du saccharose sur la vitesse de réaction de dégradation des hexoses, lorsque le pH de la solution est maintenu constant.

Exemple : Température : 80° C ; pH : 9,0

- 1) Glucose (0 % saccharose) : $1000 k'_1 = 2,76$
- 2) Fructose (0 % saccharose) : $1000 k'_1 = 2,76$
= 3,33
- 3) Fructose (15 % saccharose) : $1000 k'_1 = 3,42$
- 4) Fructose (30 % saccharose) : $1000 k'_1 = 2,85$

Remarque.

Puisque l'addition de saccharose, c'est-à-dire d'un acide faible, entraîne une augmentation considérable des quantités de NaOH nécessaire à l'obtention d'un pH déterminé, la force ionique de ces solutions s'en trouve largement accrue. Cet accroissement de la force ionique aurait pu constituer — à priori — une cause de modification de la vitesse de dégradation. Cette considération nous a conduit à entreprendre une série d'expériences de dégradations sur des solutions qui renfermaient à l'instant initial, outre du glucose et du CaCl_2 aux concentrations habituelles, des teneurs variables en KCl (depuis 0,1 N jusqu'à 1 N). Il nous a été absolument impossible de déduire la moindre relation entre les fluctuations de la vitesse de la réaction et celles de la force ionique ; il n'existe aucune influence discernable.

Nous signalons seulement — à titre d'indication — l'essai relatif à la solution N en KCl, dans le tableau XXVII (page 63). On s'aperçoit que la constante de vitesse obtenue, soit $1000\ k'_1 = 6,56$, est pratiquement égale à la constante de vitesse de l'essai sur la solution sans KCl, soit $1000\ k'_1 = 6,40$.

Ceci paraît bien mettre en défaut l'hypothèse de l'influence de la force ionique du milieu sur la vitesse de dégradation.

§ 5. Comparaison des dégradations des hexoses (glucose et fructose) à pH constant en milieu NaOH d'une part et en milieu NaOH + CaCl₂ de l'autre.

Nous avons déjà mentionné, dans la première partie de cette étude, les travaux de R. PIECK (55) sur la dégradation du glucose par NaOH à pH constant (voir page 11). Nous avons voulu mettre en regard les résultats de l'auteur avec les nôtres dans le tableau suivant.

TABLEAU XXXI

Comparaison des constantes de vitesses k_1 pour des dégradations effectuées en milieu NaOH et en milieu CaCl₂ + NaOH.

t°	k_1 (min^{-1} , mole^{-1})	
	NaOH	NaOH + CaCl ₂
60	0,30	1,18
70	1,06	4,17
80	—	12,59
82	3,17	—

Ce tableau montre que, dans des conditions expérimentales identiques, la présence de calcium dans la solution, quadruple approximativement la vitesse de la dégradation du pouvoir réducteur (dans la zone « stationnaire »).

Dans la première partie de nos recherches, c'est-à-dire pour des alcalinités comprises entre 0,1 éqv OH/L et 0,6 éqv OH/L en milieu chaux-saccharose, nous avons également trouvé que les vitesses atteintes étaient de 3,0 à 4,5 fois plus élevées qu'en milieu NaOH.

Il semble donc ainsi se confirmer une identité de comportement du calcium sur la vitesse de dégradation quel que soit le domaine d'alcalinité considéré.

Comment s'effectue cette action du calcium ?

Nous avons observé antérieurement, à cet égard, que nos essais n'étaient pas en accord avec les hypothèses de Kusin.

Ne possédant pas toutes les données permettant de solutionner ce problème, nous proposons cependant la suggestion que l'équilibre entre glucose et fructose atteint dans la zone « stationnaire » est déplacé dans le sens fructose, sous l'effet du calcium ; ce qui aurait pour résultat d'accroître la vitesse de dégradation du mélange glucose + fructose, puisque nous savons que la dégradation proprement dite du fructose est plus élevée que celle du glucose. Seules des recherches ultérieures entreprises par R. PIECK, en milieu NaOH, permettraient éventuellement de vérifier le bien-fondé de cette hypothèse.

§ 6. Consommation de NaOH au cours des dégradations en milieu CaCl₂ + NaOH.

Puisque le mode opératoire adopté pour nos essais prévoyait le maintien du pH constant pendant toute la durée de la réaction, cela nous a permis d'évaluer l'acidité totale produite au cours de la dégradation.

Le rapport NaOH consommé/Hexose dégradé tend, en fin de réaction vers une valeur située entre 1,8 et 2 ; ce qui signifie que il s'est formé 1,8 à 2 équivalents d'acide par mole d'hexose détruite. Nous rapprochons cette valeur des résultats de

1) O. SPENGLER et F. TÖDT (49) qui ont trouvé, lors de leurs essais de dégradation du glucose par NaOH, que 1 mole de glucose détruite produisait de 1,3 à 2 équivalents d'acide (selon la concentration en NaOH de la solution) ; et de

2) R. PIECK (55) qui a observé la formation de 1,5 équivalent d'acide par mole de glucose détruite au cours de ses propres essais en milieu NaOH.

CONCLUSIONS GENERALES ET RESUME

Au cours de cette étude de la cinétique de la disparition du pouvoir réducteur de solutions alcalines de glucose et de fructose à différentes températures, en présence d'azote, nous avons dégagé les points suivants :

1. Le rôle important du calcium sur la vitesse de réaction. Nous avons en fait montré que tant à alcalinité modérée (pH 8 à 10) qu'à alcalinité éle-

vée (0,1 à 0,6 éqv OH/L), l'intervention du calcium quadruplait approximativement la vitesse de dégradation atteinte en milieu NaOH.

2. *Les influences des trois paramètres : alcalinité, température et teneur en saccharose sur la vitesse de réaction.*

a) A haute alcalinité, la dégradation est du premier ordre par rapport à la concentration en hexose, et vis-à-vis de l'alcalinité elle-même. La température influe favorablement sur la vitesse de réaction, tandis que la teneur en saccharose la ralentit par suite de la neutralisation d'une partie de l'alcalinité du milieu.

b) A alcalinité modérée (pH 8 à 10), le premier ordre de la réaction subsiste vis-à-vis de la concentration en hexose, tandis que le paramètre déterminant de la vitesse est la concentration en ions OH^- , laquelle intervient également avec l'ordre un dans la « zone stationnaire ». Si l'influence d'un accroissement de température reste la même, il paraît bien probable que, à pH maintenu constant, la présence de saccharose n'agit pas sur la vitesse de réaction.

3. L'étude de la cinétique de la disparition du pouvoir réducteur à pH constant a permis en outre d'interpréter mathématiquement les phénomènes d'interconversion (calculs effectués par Bamford et Collins) et de conclure au fait que la dégradation s'effectue toujours, au bout d'un certain temps sur un mélange de glucose et de fructose quel que soit d'ailleurs l'hexose au départ ; le rapport G/F « stationnaire » est pratiquement constant et voisin de 2,5. De plus, les déterminations des vitesses de dégradation proprement dites de chaque hexose (vitesse au temps $t = 0$) et des vitesses d'interconversion, ont permis de montrer que pour des conditions expérimentales identiques :

a) ces dernières sont toujours plus élevées que les vitesses de dégradation proprement dites pour l'hexose considéré (nous avons même rencontré le rapport de 6 à 1 dans le cas du glucose),

b) la vitesse de dégradation proprement dite du fructose est 4 à 5 fois plus élevée que celle du glucose,

c) l'interconversion dans le sens fructose-glucose est environ deux fois plus rapide que l'interconversion inverse.

4. Cette recherche, nous ayant entraîné à une étude assez approfondie sur la mesure du pH à haute température, nous a ainsi appris également combien modeste devaient être nos prétentions quant à la reproductibilité des mesures de pH, dans nos conditions d'expériences.

5. Le domaine théorique et la possibilité d'application pratique ont été l'objet simultané de nos investigations ; et si notre but était de consacrer nos efforts — comme tant d'autres — dans une tentative d'élucidation de ce problème ardu de la dégradation des hexoses en milieu alcalin, nous nous sommes efforcés de travailler dans des conditions, qui, bien que fortement différentes encore du domaine industriel, laissent entrevoir une possibilité d'orientation pour l'ingénieur.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.A. DE BRIJN et W.A. VAN EKENSTEIN : *Rec. Trav. Chim.*, 14, 92, 156, 203 (1895).
- (2) C.A. DE BRIJN et W.A. VAN EKENSTEIN : *Rec. Trav. Chim.*, 16, 258, 274 (1897).
- (3) C.A. DE BRIJN et W.A. VAN EKENSTEIN : *Rec. Trav. Chim.*, 19, 1 (1900).
- (4) D.L. MICHAELIS et P. RONA : *Bioch. Z.*, 47, 447 (1912).
- (5) J. GROOT : *Bioch. Z.*, 146, 72 (1924).
- (6) J. GROOT : *Bioch. Z.*, 179, 341 (1926).
- (7) J.V. NEF : *Ann.*, 357, 294 (1907).
- (8) GUSTUS et LEWIS : *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1513 (1927).
- (9) R.D. GREEN et W.L. LEWIS : *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2813 (1928).
- (10) M.L. WOLFROM et W.L. LEWIS : *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 837 (1928).
- (11) H. FREDENHAGEN et K.T. BONHOEFFER : *Z. Physik. Chem.*, A 181, 392 (1938).
- (12) C.H. BAMFORD et J.R. COLLINS : *Proc. Roy. Soc. London*, 204, 85 (1951).
- (13) C.H. BAMFORD et J.R. COLLINS : *Proc. Roy. Soc. London*, 228, 100 (1955).
- (14) Y.J. TOPPER et D. STETTEN, Jr. : *J. Biol. Chem.*, 189, 191 (1951).
- (15) J.C. SOWDEN et R. SCHAFFER : *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 499, 503 (1952).
- (16) A. KUSIN : *Ber.*, 68 B, 619, 1494 (1935).

- (17) A. KUSIN : *Ber.*, 69 B, 1041 (1936).
- (18) J.U. NEF : *Ann.*, 335, 191, 245 (1904).
- (19) J.U. NEF : *Ann.*, 357, 214 (1907).
- (20) J.U. NEF : *Ann.*, 376, 1 (1910).
- (21) J.U. NEF : *Ann.*, 403, 204 (1914).
- (22) W.L. EVANS : *Chem. Rev.*, 31, 537 (1942).
- (23) O. SCHMIDT : *Z. Physik. Chem.*, A 159, 337 (1932).
- (24) O. SCHMIDT : *Chem. Rev.*, 17, 137 (1935).
- (25) F. FISCHLER : *Z. Physiol. Chem.*, 163, 53 (1927).
- (26) DENIS : *Am. Chem. J.*, 38, 561 (1907).
- (27) W.L. EVANS, R.H. EDGARD, G.P. HOFF : *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2665 (1926).
- (28) W.L. EVANS et C.E. WARING : *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2678 (1926).
- (29) W.L. EVANS et J.E. HUTCHMANN : *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1496 (1928).
- (30) W.L. EVANS et Coll. : *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 486, 2267 (1928).
- (31) E. FISCHER, K. TAUFEL, S.W. SOUCI : *Bioch. Z.*, 208, 191 (1929).
- (32) W.L. EVANS et H.B. HASS : *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2703 (1926).
- (33) W.L. EVANS : *Chem. Rev.*, 6, 281 (1929).
- (34) H.O.L. FISCHER, C. TAUBE, E. BAER : *Ber.*, 60, 479 (1927).
- (35) O. SPENGLER et F. TÖDT : *Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind.*, 93, 188 (1943).
- (36) V. PREY et E. WALDMANN : *Monatsh.*, 83, 65 (1952).
- (37) V. PREY, E. WALDMANN, LUDWIG, BERBALK : *Monatsh.*, 83, 1345 (1952).
- (38) V. PREY et E. WALDMANN : *Monatsh.*, 84, 93 (1953).
- (39) V. PREY et E. WALDMANN : *Monatsh.*, 84, 543 (1953).
- (40) V. PREY, E. WALDMANN, BERBALK : *Monatsh.*, 85 B, 1186 (1954).
- (41) STOLL, E. WALDMANN, V. PREY, H. BERBALK : *Monatsh.*, 83, 988 (1952).
- (42) E. WALDMANN et V. PREY : *Monatsh.*, 82, 856 (1951).
- (43) E. SCHMITZ : *Ber.*, 46, 2327 (1913).
- (44) H.O.L. FISCHER et E. BAER : *Helv. Chem. Acta*, 19, 519 (1936).
- (45) W.G. BERL et C.E. FEAZEL : *Agric. & Food Chem.*, 2, 37 (1954).
- (46) C.H. BAMFORD et J.R. COLLINS : *Proc. Roy. Soc. London*, 204, 62 (1951).
- (47) K. BERNHAUER : *Bioch. Z.*, 210, 175 (1929).
- (48) L.J. HEIDT et C.M. COLMAN : *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4711 (1952).
- (49) O. SPENGLER et F. TÖDT : *Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind.*, 89, 589 (1939).
- (50) H. VAN EULER, H. HASSELQUIST, G. HANSHOFF : *Arkiv för Kemi*, 6, 471 (1954).
- (51) J. VASATKO et M. MARKOVIC : *J. Fabr. Sucre*, 41, 720 (1937).
- (52) J. VASATKO et V. KASJANOV : *Z. Zuckerind. Cechosl. Rep.*, 62, 217 (1938).
- (53) J. VASATKO : *Z. Zuckerind. Cechosl. Rep.*, 66, 70 (1952).
- (54) J. DUBOURG et A. LEMAÎTRE : *Chimie et Industrie*, 66, 815 (1951).
- (55) R. PIECK : Résultats non publiés.
- (56) O. SPENGLER, F. TÖDT, SCHEUER : *Z. Ver. deut. Zuckerind.*, 86, 130, 322 (1936).
- (57) G. RENS : (non encore publiée).
- (58) P. MOTTARD : (deuxième sujet de thèse).
- (59) KLINE - ACREE : *Bur. of Stand. Journal of Res.*, 5, 1063 (1930).
- (60) SLATER - ACREE : *Ind. Eng. Chem.*, 2, 274 (1930).
- (61) Compte rendu des Travaux de la Xe Session de la Commission Internationale pour l'Uniformisation des Méthodes d'Analyse du Sucre. Bruxelles 1949 — p. 84.
- (62) K. SMOLENSKI et W. KOZLOWSKI : *Bull. Ass. Chim.*, 505 (1935).

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

*Discussion de la méthode de dosage des sucres réducteurs
dans la fabrication du sucre suivant Spengler-Tödt et Scheuer.*

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 1^{er} février 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.
